Mircea PREDA Adriana PĂTRU

ELECTROCHIMIE ŞI COROZIUNE

Editura Universitaria Craiova

III 48.490

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE CHIMIE

Mircea PREDA Adriana PĂTRU

ELECTROCHIMIE
ŞI
COROZIUNE

Editura Universitaria
Craiova, 2005

Referenți științifici:
Prof.univ.dr. Popescu Alexandru
Conf.univ.dr. Voiculescu Valeriu

Copyright © 2005 Universitaria
Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale

PREDA, Mircea; PĂTRU, Adriana

ELECTROCHIMIE ȘI COROZIUNE / Mircea PREDA, Adriana PĂTRU – Editura Universitaria, 2005 (Tipografia Universității din Craiova)
346 p.;
24 cm;
Bibliogr.
ISBN: 973-742-162-0

Bun de tipar: 14.11.2005
Tipografia Universității din Craiova
Str. Brestei, nr.156A, Craiova, Dolj, România
Tel.: +40 251 598054

Prefață

Cartea este concepută pe baza prelegerilor, aplicațiilor practice de Electrochimie, Coroziune şi Protecție Anticorosivă efectuate la Facultatea de Chimie din cadrul Universității din Craiova şi a articolelor publicate de autori în reviste de specialitate.

În prima parte sunt expuse bazele electrochimiei, concretizate prin teoria electroliților, termodinamică şi cinetică electrochimică.

Partea a doua este consacrată coroziunii şi protecției anticorosive. În concepția modernă, procesele de coroziune au la bază un mecanism electrochimic; interfața metal – mediu de coroziune este traversată de sarcini electrice, ca urmare a desfăşurării reacției electrochimice de oxidare a metalului simultan cu desfăşurarea unei reacții de reducere a unui oxidant prezent în mediu. În lucrarea de față se tratează bazele teoretice ale proceselor de coroziune şi inhibare pe baza principiilor fundamentale ale termodinamicii şi cineticii electrochimice.

Materialul bibliografic utilizat a fost selecționat din cele mai recente şi verificate surse de documentare. Prin modalitatea de redactare, cititorii sunt informați cu ceea ce este nou în domeniul electrochimiei şi coroziunii, ştiințe interdisciplinare bine conturate şi foarte dinamice.

Cartea se adresează studenților de la facultățile de chimie şi inginerie chimică, doctoranzilor şi specialiştilor în domeniul electrochimie şi coroziune.

Autorii

CUPRINS

1. SOLUŢII DE ELECTROLIŢI 7
1.1. Disocierea electrolitică 7
1.2. Apa, solvent comun. 11
1.3. Numere de solvatare. 19
1.4. Distribuţia ionilor în soluţie şi interacţiile ion-ion 23
1.5. Teoria lui Debye şi Hückel. 25
2. FENOMENE DE NEECHILIBRU IN SOLUTIILE DE ELECTROLITI 49
2.1 Conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi. 49
2.2. Conductivitatea soluţiilor de electroliţi 51
2.3. Conductibilitatea molară şi echivalentă. 57
2.4 Deducerea legii migraţiei independente 61
2.5 Influenţa interacţiilor dintre ioni asupra deplasării lor. Numere de transport 63
2.6 Teoria Debye-Huckel-Onsager asupra conductibilităţii soluţiilor de electrolit. 66
2.7 Difuzia ionilor în soluţii de electroliţi 71
3. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ 75
3.1 Potenţiale de electrod. 75
3.2 Expresia termodinamică a potenţialului de electrod 76
3.3 Teoria osmotică a potenţialului de electrod. 79
3.4 Teoria potenţialului de electrod bazată pe hidratarea ionilor.. 81
3.5. Potenţiale normale şi standard de electrod 85
3.6 Tipuri de electrozi. 89
3.7 Pile galvanice. Determinarea forţei electromotoare 103
4. STRATUL DUBLU ELECTRIC 111
4.1 Obţinerea şi interpretarea curbelor electrocapilare. 114
4.2Modele privind structura stratului dublu electric 120
4.3 Fenomene electrocinetice 130
5. CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD 137
5.1 Cinetica electrochimiaă 138
5.2 Cinetica de difuzie. 153
6. FUNCTIONAREA SISTEMELOR ELECTROCHIMICE 163
6.1 Funcţionarea sistemelor conduse. 163
6.2 Funcţionarea sistemelor autoconduse. 171
7. COROZIUNEA METALELOR 176
7.1. Clasificarea proceselor de coroziunea. 176
7.2 Tipuri de coroziune 177
7.3 Procese de coroziune în condiţii specifice 179

7.4 Reacţii de coroziune 180
7.5. Termodinamica proceselor de coroziune electrochimică. Diagrame *Pourbaix* 186
7.6. Fenomenologia coroziunii electrochimice. Conceptul de potenţial mixt 192
7.7 Ecuaţia vitezei procesului de coroziune 195
7.8 Determinarea curenţilor de coroziune 197
7.9. Factorii care influenţează coroziunea 213
7.10 Produşi de coroziune 233
8. PASIVAREA METALELOR 238
8.1.Caracteristicile stării pasive 238
8.2 Formarea stratului protector 242
8.3 Stabilitatea şi distrugerea filmelor de pasivitate 246
8.4. Studiul filmului pasiv 248
9. PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ INHIBITORI DE COROZIUNE 251
9.1 Clase şi tipuri de inhibitori 251
9.2. Factorii care influenţează protecţia anticorosivă prin inhibitori 260
9.3 Mecanismul de acţiune a inhibitorilor de coroziune 274
9.4 Metode de testare a coroziunii şi a eficienţei inhibitorilor anticorosivi 291
9.5. Domenii de utilizare ale inhibitorilor de coroziune 301
BIBLIOGRAFIE 341

1. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

1.1. Disocierea electrolitică

Explicarea trecerii curentului printr-o soluție de electrolit a necesitat unele studii de către diverşi cercetători. Astfel, Grotthus (1805), presupune că într-un câmp electric, moleculele se orientează, se scindează, ionii din jurul electrozilor se descarcă, în acelaşi timp moleculele din soluție rearanjându-se. După rearanjarea moleculelor din interiorul soluției, ele se rotesc la 180° după care procesul continuă. Conform acestei teorii, scindarea moleculelor în ioni s-ar datora câmpului electric, în absența lui moleculele nefiind scindate.

Această teorie nu poate explica fenomenul trecerii curentului, chiar dacă tensiunea aplicată între cei doi electrozi inatacabili este foarte mică. Se ştie că pentru scindarea moleculelor este nevoie de o energie apreciabilă.

Mai târziu, în 1857, Clausius presupune că în soluție numai o parte din molecule s-ar scinda spontan, iar după descărcare, ionii consumați vor fi înlocuiți de alți ioni rezultați prin noi scindări de molecule.

În 1885 van't Hoff deduce atât teoretic cât şi experimental că legile gazelor sunt aplicabile şi soluțiilor diluate. Una din proprietățile soluțiilor diluate la care se poate aplica această concluzie este presiunea osmotică, care este egală cu presiunea care ar avea-o moleculele substanței dizolvate dacă ar fi în stare gazoasă şi ar ocupa acelaşi volum ca al soluției. Adică, pentru o soluție cu concentrația substanței dizolvate, c, presiunea osmotică, Π, la o temperatură, T, şi un volum de solvent, V, este:

$$\Pi = cRT; \qquad (1.1.)$$

-R este constanta gazelor.

Această concluzie se verifică foarte bine la soluții de neelectroliți, în schimb la soluții de electroliți se constată că presiunea osmotică determinată experimental este mult mai mare decât cea determinată teoretic, conform formulei (1.1.).

Această anomalie a fost corectată prin introducerea unui factor de corecție i, numit factorul lui van't Hoff:

$$\Pi = icRT; \qquad (1.2.)$$

Acest factor este raportul dintre valoarea presiunii osmotice determinate experimental şi cea calculată teoretic. El mai poate fi determinat şi din raportul altor mărimi coligative determinate experimental şi respectiv teoretic.

Svante Arrhenius (1888) este cel care explică fenomenul abaterii de la regula lui van't Hoff şi a lui Grotthus; el propunând ipoteza că ionii se găsesc în soluţie înainte de apariţia curentului electric şi constată că soluţiile de electroliţi care conduc curentul electric se deosebesc termodinamic de cele de neelectroliţi care nu conduc curentul electric. Mărimi ca: presiunea osmotică, ridicarea temperaturii de fierbere, scăderea temperaturii de congelare şi scăderea presiunii de vapori la o temperatură dată sunt mai mari în cazul soluţiilor de electroliţi decât la soluţii de neelectroliţi pentru aceeaşi concentraţie.

Presupunând că un electrolit ale cărui molecule disociază în doi ioni, numărul particulelor din unitatea de volum după disociere va fi dublu, ceea ce înseamnă că şi valorile mărimilor termodinamice se vor dubla. Această disociere în ioni depinde de concentraţie, adică la o anumită concentraţie nu toate moleculele vor disocia. Deci raportul mărimilor termodinamice determinate experimental şi respectiv teoretic nu va fi 2, ci un număr fracţionar supraunitar, care la diluţie infinită tinde către 2.

Admiterea disocierii moleculelor în ioni pozitivi şi negativi atunci când electrolitul vine în contact cu solventul, explică apariţia factorului lui van't Hoff cât şi conductanţa mare a soluţiei de electrolit faţă de a solventului sau electrolitului în stare pură. Mecanismul interacţiei între electrolit şi solvent a fost explicat mult mai târziu.

Energetica disocierii. Într-un cristal ionic există atât forţe de atracţie între ioni de semn contrar cât şi de respingere între cei de acelaşi fel (semn).

Energia de atracţie între ionii de semn contrar, conform legii lui Coulomb, este:

$$U_a = \int_{\infty} f \, dr = \int_{\infty} \frac{z_+ z_- e^2}{r^2} dr = \frac{z_+ z_- e^2}{r} \qquad (1.3.)$$

unde : z_+ , z_- este valenţa ionilor; e este sarcina elementară; f este forţa de atracţie; r este distanţa dintre sarcini.

Când distanţa r este mică, trebuie să se ţină cont şi de energia de respingere între ioni, care este :

$$U_r = \frac{be^2}{r^n} \qquad (1.4.)$$

unde : *b* este o constantă corespunzătoare substanței și *n* este un număr cuprins între 8 și 12.

Deci energia potențială a celor doi ioni în rețea este:

$$U = \frac{z_+ z_- e^2}{r} + \frac{be^2}{r^n} \qquad (1.5.)$$

iar energia minima, corespunzător stabilității maxime a cristalului, este:

$$\frac{dU}{dr} = \frac{z_+ z_- e^2}{r^2} - \frac{nbe^2}{r^{n+1}} = 0 \qquad (1.6.)$$

din care rezultă distanța, r_o, poziție de echilibru:

$$r_o = \sqrt[n-1]{\frac{nb}{z_+ z_-}} \qquad (1.7.)$$

Diferența dintre energiile potențiale corespunzătoare distanțelor r_o și r este lucrul efectuat când ionii se reunesc de la distanță infinită cu scopul formării moleculei, sau energia necesară depărtării ionilor între ei la distanță infinită , de unde și numele de energie de disociere, U_d:

$$U_d = \frac{z_+ z_- e^2}{r_o}\left[1 - \frac{1}{n}\right] \qquad (1.8.)$$

Rezultă că energia de disociere este cu atât mai mare cu cât distanța (raza ionilor) este mai mică și cu cât sarcinile ionilor sunt mai mari. Această energie corespunde energiei de formare a moleculei, dar cu semn schimbat, și se manifestă la o pereche de ioni.

Pentru toți ionii dintr-un cristal trebuie însumate energiile tuturor perechilor de ioni ce formează cristalul, rezultând energia de rețea U_o . În cazul cristalului (rețelei) asupra fiecărui ion acționează

un număr de ioni cu sarcini opuse sau de acelaşi semn, distanţele între ioni sunt de echilibru şi legate între ele prin rapoarte geometrice, astfel că în expresia energiei potenţiale apar factori suplimentari care depind de tipul reţelei. De exemplu pentru săruri binare, avem :

$$U = \frac{Az^2e^2}{r} + \frac{Be^2}{r^n} \qquad (1.9.)$$

unde *A* este constanta lui Madelung şi este funcţie de reţeaua ionică şi de numărul de coordinare.

Distanţele de echilibru se obţin din expresia, dU/dr = 0 :

$$r_o = \sqrt[n-1]{\frac{nB}{Az^2}} \qquad (1.10.)$$

de unde rezultă *B* (coeficientul de respingere) :

$$B = \frac{r_o^{n-1}Az^2}{n} \qquad (1.11.)$$

Prin introducerea valorii lui B în expresia energiei de reţea se obţine energia molară de reţea :

$$U_o = N\,\frac{Az^2e^2}{r_o}\left[1 - \frac{1}{n}\right] \qquad (1.12.)$$

unde *N* este numărul lui Avogadro.

Din cele prezentate, rezultă că pentru a scoate ionii din cristal trebuie să avem la dipoziţie o energie cel puţin egală sau mai mare decât energia de reţea. La dizolvarea unui cristal într-un solvent se constată că ionii trec în soluţie şi sunt mult mai liberi decât în cristal, dar apare şi un schimb de căldură cu exteriorul. Acest lucru ne duce la concluzia că între ioni şi moleculele de solvent apar legături destul de puternice.

Valorile energiilor de reţea şi ale entalpiilor de dizolvare din tabelul 1 servesc ca date experimentale de comparaţie.

Tabel 1.1.

Energii de rețea (obținute din date spectroscopice) și entalpii de dizolvare pentru substanțe ionice.

Sarea	Energia de rețea kJ/mol	Energia de dizolvare kJ/mol
LiF	1030,5	+4,6
NaF	911,7	+0,4
KF	810,0	-15,6
RbF	779,9	-26,3
CsF	744,3	-3,8
NaCl	772,8	+3,8
KCl	702,5	+17,1
NaBr	741,0	-0,8
KBr	678,8	+20,0
RbBr	658,5	+21,7
KI	637,5	+20,4
RbI	621,7	+25,9
CsI	604,6	+33,0

În noua situație, ionii sunt mult mai liberi decât în rețeaua cristalină, ei nu mai aparțin unei aranjări asemănătoare cu cea din cristal. Cum ionii au o sarcină electrică, ne așteptăm ca între ioni și moleculele de solvent să apară forțe de natură electrostatică, cu atât mai mult cu cât moleculele multor solvenți folosiți (cel mai uzual, apa) sunt polare.

1.2. Apa, solvent comun

Molecula apei este formată din doi atomi de hidrogen și unul de oxigen. Cele două legături O – H care se formează au un unghi de 105° și nu de $109^{0}28'$ cum ar trebui conform hibridizării sp^3. Această abatere a unghiului se datorează interacțiunilor reciproce și tendinței ca dubletele de electroni libere să ocupe un volum în spațiu cât mai mare. Aceste două dublete de electroni libere sunt răspunzătoare de separarea centrelor de densitate electrică pozitivă și respectiv negativă, apărând un dipol permanent, cu valoarea $1,87.10^{-18}$ ues (1,87 Debye) în fază gazoasă. Aceste dublete de electroni libere sunt răspunzătoare și de asocierea moleculelor de apă prin punți de hidrogen; de exemplu, în gheață cei doi dubleți de electroni leagă electrostatic două molecule de apă prin intermediul atomilor de hidrogen. Fiecare atom de oxigen este coordinat de patru atomi de

hidrogen; doi atomi de hidrogen mai apropiați de oxigen (cei legați prin legătură chimică, 0,096 – 0,106 nm), iar doi mai depărtați (legați prin punți de hidrogen, 0,174 – 0,180 nm). Datorită acestei structuri geometrice, în rețea apar goluri interstițiale cu dimensiuni mai mari decât ale moleculei de apă. În stare lichidă, structura ei este mai afânată, există parțial structuri de legături tetraedrice, respectiv structuri de rețea asemănătoare cu a gheții. În acest caz, molecule de apă neasociată iau locul golurilor interstițiale ale rețelei, mai mult apare chiar un schimb între moleculele care aparțin rețelei și cele libere, astfel încât apare un echilibru dinamic în acest schimb. Acest fenomen explică anomalia de scădere a densității apei la solidificare.

În apa lichidă distanța medie între doi atomi de oxigen este de 2,92 Å în loc de 2,76 Å în gheață, iar fiecare atom de oxigen este înconjurat în medie de 4,4 – 4,6 atomi de oxigen în stare lichidă față de 4 atomi de oxigen în stare solidă (gheață), fenomen ce justifică o compactizare mai mare a moleculelor de apă în fază lichidă decât în fază solidă (gheață).

La introducerea unui ion în apă trbuie să ținem cont că moleculele de apă au un dipol permanent și că au o structură relativ organizată între ele. Va apare o orientare a moleculelor de apă către ion cu polul încărcat opus față de sarcina ionului. Se va crea un prim strat de molecule de apă în jurul ionului.

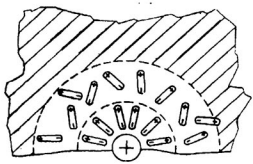


Fig. 1.1. *Ionul înconjurat de un strat de molecule de apă orientate.*

În acest prim strat, moleculele sunt bine ordonate, pe când în al doilea strat, moleculele nu mai sunt bine ordonate față de ionul central, câmpul creat de ionul central nu mai este așa puternic, intensitatea lui scade cu distanța astfel încât la o distanță suficient de mare efectele câmpului se pot considera nule; în această zonă structura solventului este neschimbată.

În concluzie, putem spune că în jurul ionului central apar 3 zone cu limitări diferite; zona A unde există molecule de apă bine orientate în jurul ionului datorită forțelor de atracție ion-dipol, zonă

bine delimitată; zona B unde moleculele de apă nu mai sunt bine orientate, distanța între ele și ionul central a crescut, forțele de interacție sunt mici – zonă mai puțin delimitată; zona C unde influența câmpului creat de ion este practic nul.

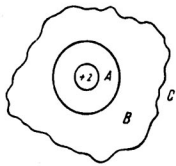


Fig. 1.2. *Învelișul de solvatare al unui ion pe zone.*

Dizolvarea unui electrolit în apă duce la înghesuirea unei părți din moleculele de apă în jurul ionilor apăruți prin disociere, fenomen ce se constată la scară macroscopică cu contracția volumului total.

Pentru ușurința raționamentelor referitor la modificările energetice care apar în timpul solvatării ionului să ne imaginăm un proces ciclic teoretic (Fig. 1.3.) format din etapele:

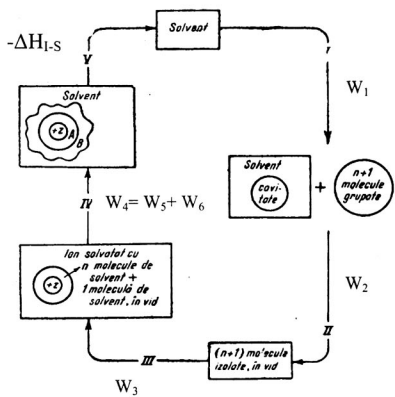


Fig. 1.3. *Contribuții ale interacțiunii ion-solvent într-o transformare ciclică imaginată.*

I – Să presupunem că scoatem n+1 molecule de solvent pentru a crea cavitatea necesară ionului asociat cu n molecule de solvent (apă) din zona A. Aceste n+1 molecule de solvent (apă) le vom plasa în vid în forma ordonată în care erau în solvent. Pentru aceasta s-a cheltuit o cantitate de energie W_1. Energia W_1 se poate numai aproxima, deoarece nu se cunoaşte numărul de molecule n cu care va interacţiona ionul. Acest număr de molecule îl putem considera cel din primul strat (Fig. 1.1.) care nu este prea mare, 4-5. Deci este nevoie de energia necesară ruperii a 4-5 molecule de solvent (apă) de restul moleculelor din solvent (apă). Energia necesară ruperii legăturilor de hidrogen este 40 kJ/mol. Această energie W_1 practic va apare atunci când se vor reintroduce cele n molecule de solvent (apă) reformându-se o mare parte din legăturile care s-au rupt, W_5.

II – În această etapă se va cheltui o energie W_2 pentru ruperea legăturilor de hidrogen între cele n+1 molecule de apă, pentru a se putea orienta în jurul ionului în vid.

Această energie W_2 este aproximată a fi în jur de 80 kJ/mol.

III – Se formează zona A, prin interacţia în vid a n molecule de apă din cele n+1. Energia de interacţie dintre ion şi dipoli este dată de expresia :

$$-\frac{z_i e_o D_s}{(r_i + r_s)^2} \qquad (1.13.)$$

unde :

D_s este momentul de dipol al moleculei de solvent (apă);

r_s este raza moleculei de solvent;

r_i este raza ionului.

Cum pentru un ion avem n asemenea interacţii, energia de interacţie pentru un ion va fi de n ori mai mare, iar pentru un ion-gram, se obţine energia de interacţie molară W_3:

$$W_3 = -\frac{Nnz_i e_o D_s}{(r_i + r_s)^2} \qquad (1.14.)$$

IV – Se introduce ionul solvatat din vid în cavitatea creată în solvent. Presupunem, pentru uşurinţa calculelor, că această introducere are loc în două etape. În prima etapă, considerăm că se introduce ionul solvatat, dar fără sarcină. La introducerea a n molecule de apă şi a ionului, considerat a n+1 molecule de apă, apare

o energie. Etapa a 2-a constă în reîncărcarea ionului cu sarcina $z_i e_o$ (z_i - valența ionului; e_o- sarcina elementară) care necesită o altă energie.

Pentru determinarea energiei corespunzătoare acestei etape, considerăm că ionul este descărcat în vid înainte de a-l introduce în solvent și îl încărcăm la aceeași valoare ($z_i e_o$) când este înconjurat de molecule de solvent (apă). Cele n molecule de solvent (apă) din zona A rămân atașate ionului și când acesta nu este încărcat cu sarcină. La introducerea conglomeratului în cavitatea formată, în apă se formează și majoritatea legăturilor de hidrogen rupte la scoaterea celor n+1 molecule de apă în scopul formării cavității.

Evaluarea energiei întregii etape IV se face ținând cont de teoria lui Born care presupune că, mai întâi ionul solvatat este descărcat în vid, apoi introdus în cavitatea creată în solvent și reîncărcat cu sarcina lui ($z_i e_o$). În calcul trebuie ținut cont că raza ionului este r_i+2r_s .

Dacă se raportează la un mol, se constată că variația de energie ce însoțește etapa este chiar căldura Born de solvatare (W_4) :

$$W_4 = -\frac{N(z_i e_o)^2}{2(r_i + r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (1.15.)$$

Introducerea ionului solvatat cu cele *n* molecule de solvent perturbă oarecum structura solventului din jurul cavității, fenomen ce duce la formarea celui de al doilea strat (înveliș) de solvatare. Energia necesară acestei perturbări o notăm cu W_5 .

Mai trebuie ținut cont și de condensarea uneia din cele (n+1) molecule de solvent extrase cu scopul formării cavității și nu a participat la solvatarea ionului. Energia de condensare o notăm cu W_6.

Revenirea la starea de solvent pur se face prin extragerea ionului din soluție, iar efectul energetic îl notăm cu $\Delta H_{I\text{-}S}$. Bilanțul energetic al ciclului este :

$$\Delta H_{I\text{-}S} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6 \qquad (1.16.)$$

sau :

$$\Delta H_{I\text{-}S} = W - \frac{Nnz_i e_o}{(r_i + r_s)^2} D_s - \frac{N(z_i e_o)^2}{2(r_i + r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right] (1.17.)$$

iar

$$W = W_1 + W_2 + W_5 + W_6 \qquad (1.18.)$$

Contribuţiile fiecărui termen al expresiei (1.16.) (respectiv 1.18.) pot să fie evaluate diferit. Astfel, W_1 şi W_5 se pot determina cu aproximaţie, ele se datorează ruperii şi formării unor legături de hidrogen, care înmulţite cu energia necesară ruperii unei legături de hidrogen, rezultă W_1+W_5. Presupunând că numărul de molecule de apă scoase cu scopul creării cavităţii este 4+1 şi determinând numărul legăturilor de hidrogen care se rup, apoi care se reformează când introducem ionul solvatat cu 4 molecule de apă se obţine o diferenţă de două legături de hidrogen, adică energia necesară W_1+W_5 este 40 kJ/mol, ţinând cont că energia necesară ruperii unei legături de hidrogen este 20 kJ/mol.

Termenul W_2 am văzut că este ≈80 kJ/mol, iar W_6 corespunde energiei formării a 2 legături de hidrogen, adică ≈-40kJ/mol.

În final, energia W pentru un ion pozitiv tetracoordinat cu molecule de apă este :

W = 80 - 40 + 40 = 80 kJ/mol

Ceilalţi doi termeni din expresia (1.17.) se determină relativ uşor, dacă se cunosc: numărul n de molecule de solvent coordinate, raza r_s a moleculelor de solvent şi valoarea constantei dielectrice a solventului D_s.

Pentru solvatarea (hidratarea) ionilor negativi cu acelaşi număr de molecule de solvent (apă) în prima sferă, valorile W_2 şi W_6 rămân aceleaşi , în schimb W_1+W_5 este diferită, deoarece numărul legăturilor de hidrogen care se refac este mai mic. Pentru cazul dat mai înainte când n=4, numărul legăturilor de hidrogen care se rup este 12 şi se refac 8, deci suma celor doi termeni este 80 kJ/mol.

Pentru un ion negativ tetracoordinat:

W = 80 - 40 + 80 = 120kJ/mol

Constatăm că orientarea moleculelor de apă din zona B de solvatare (hidratare) este mai puţin compatibilă cu moleculele de solvent (apă) din zona A de solvatare (hidratare) a anionilor decât cu cele din zona A a cationilor.

Introducând aceste valori în expresia (1.17.) putem determina entalpiile de hidratare în coordinare tetraedrică pentru ioni pozitivi:

$$\Delta H_{I\text{-}S} = 80 - \frac{4Nz_i e_o}{\left(r_i + r_{H_2O}\right)^2} D_{H_2O} - \frac{N\left(z_i e_o\right)^2}{2\left(r_i + r_{H_2O}\right)}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D_{H_2O}^2}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] \quad (1.19.)$$

şi ioni negativi:

$$\Delta H_{I\text{-}S} = 120 - \frac{4Nz_i e_o}{\left(r_i + r_{H_2O}\right)^2} D_{H_2O} - \frac{N\left(z_i e_o\right)^2}{2\left(r_i + r_{H_2O}\right)}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D_{H_2O}^2}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] \quad (1.20.)$$

Aceste expresii corespund energiei necesare pentru formarea ionului solvatat şi este mai mare, mai mică sau egală cu energia de reţea, în funcţie de efectul termic care apare la dizolvarea cristalului în solvent.

În favoarea expresiei lui $\Delta H_{I\text{-}S}$ trebuie făcută comparaţia cu $\Delta H_{I\text{-}S}$ măsurat experimental. Corect ar trebui măsurată interacţiunea unei singure specii de ioni cu solventul, dar experimental nu se pot izola dintr-un cristal (de exemplu din KF numai ionii de K^+), să-i introducem în solvent şi să determinăm experimental variaţia de entalpie.

Totuşi, putem face unele aproximaţii; presupunem că interacţiunea ion-solvent depinde numai de raza şi sarcina ionului pentru acelaşi solvent, raza ionului din cristal şi raza ionului hidratat este corect introdusă în expresiile matematice.

Se consideră că în cristalul de KF, ionii de K^+ şi F^- au razele foarte apropiate, 1,33 Å pentru K^+ şi respectiv 1,36 Å pentru F^-.

Variaţia entalpiei la interacţiunea KF – H_2O este de 827,6 kJ/mol (in soluţie diluată la 25^0C) de unde rezultă că variaţiei entalpiei la interacţiunea K^+ - H_2O şi F^- - H_2O este 413,8 kJ/mol pentru fiecare. Cu ajutorul acestor date se pot determina variaţiile de entalpie la interacţiunea ion - H_2O şi pentru alţi ioni cu menţiunea că se admite păstrarea caracteristicilor ionilor indiferent de parteneri. Adică, la dizolvarea în apă a KCl, se consideră că ionul de K^+ contribuie la interacţia cu apa tot cu 413,8 kJ/mol.

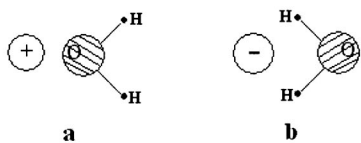
Se confirmă experimental (tabel 1.1.) că atunci când se schimbă un partener, mereu acelaşi, şi modificarea variaţiei entalpiei este aceeaşi.

Tabel 1.2.

Variația de entalpie la interacțiunea sare-apă.

Sarea	ΔH_{S-H_2O} kJ/mol	Diferența	Sarea	ΔH_{S-H_2O} kJ/mol	Diferența
LiF	-1025,9	-114,6	NaCl	-769,0	-83,7
NaF	-911,3		KCl	-685,3	
LiCl	-883,6	-114,6	NaBr	-741,8	-83,7
NaCl	-769,0		KBr	-658,1	
LiBr	-856,4	-114,6	NaI	-700,8	-83,7
NaBr	-741,8		KI	-617,1	

În calculele teoretice se folosește valoarea lui n determinat experimental. Se constată că între valorile lui ΔH_{I-S} determinate teoretic și experimental nu există diferențe mari, eroarea fiind aproximativ $\pm 0{,}1$. Această eroare poate fi considerată satisfăcătoare, deoarece valoarea lui n nu poate fi determinată cu precizie, mai ales că ea nu este obligatoriu constantă. Această valoare depinde de sarcina ionului (+ sau -). În cazul ionilor pozitivi moleculele de apă se vor orienta cu polul negativ, atomii de hidrogen fiind mai liberi pot forma mai ușor legături de hidrogen cu moleculele de apă din stratul al doilea (Fig 1.4.a).



a **b**

Fig 1.4. *Orientarea moleculelor de apă din stratul primar.*

Ionul negativ va orienta moleculele de apă cu polul pozitiv (Fig 1.4.b), numărul legăturilor de hidrogen cu stratul al doilea va fi altul.

Aceste legături de hidrogen, care se stabilesc în cazul celor două sarcini diferite, va influența diferit și termenul care include momentul de dipol D_S.

Tabel 1.3.

Valori ΔH_{I-S} determinate teoretic şi experimental.

Ion	ΔH_{I-S} [kJ/mol] teoretic	ΔH_{I-S} [kJ mol] experimental
Li^+	- 669,8	-612,1
Na^+	-498,7	-497,5
K^+	-378,6	-413,8
Rb^+	-343,2	-392,4
Cs^+	-333,9	-368,2
F^-	-370,8	-413,8
Cl^-	-237,7	-271,5
Br^-	-215,9	-248,5
I^-	-187,0	-203,3

Un alt factor care conduce la diferenţe între entalpia de solvatare determinată experimental şi teoretic este că în calcule nu se ţine cont de existenţa stratului al doilea de solvatare care duce la un calcul eronat al termenilor care include momentul de dipol D_S şi raza ionului solvatat.

1.3. Numere de solvatare

Numărul de molecule de solvent care sunt reţinute (fixate) de un ion în soluţie este numit număr de solvatare (hidratare, în cazul apei), N_s. Teoretic, forţele electrostatice exercitate de un ion devin nule la distanţă infinită, dar în realitate ele practic se anulează la distanţe mici, de ordinul nanometrilor (10^{-9} m). Practic, în interiorul acestei sfere se manifestă interacţii între ion şi moleculele de solvent. Determinarea numărului de molecule de solvent reţinute (orientate) în jurul ionului nu este simplă, ca dovadă că numărul de solvatare, determinat prin diferite metode, pentru ionul Na^+ este:

1; 2; 2,5; 4,5; 6,7; 16,9; 44,5; 71

Aceste numere îşi pierd din valoare dacă nu se caută o explicaţie în funcţie de metoda folosită. În acest sens se introduce noţiunea de strat primar al ionului solvatat, adică un număr de molecule de solvent care înconjoară ionul şi se deplasează cu el într-o mişcare de translaţie.

Într-un câmp electric, ionul se va deplasa împreună cu moleculele solventului reţinute în stratul primar de solvatare.

Vor fi acceptate metode de determinare a numărului de solvatare (numărul de molecule din stratul primar) numai acelea care ţin cont de moleculele de solvent ce se deplasează odată cu ionul. Cu ajutorul acestor metode se determină un număr de solvatare mai mic decât numărul de molecule de solvent care se află în contact cu ionul, stabilite geometric şi care constituie numărul de coordinare N_c, de care nu s-a ţinut cont în teoria interacţiunii ion-solvent (Tabel 1.3.)

Tabel 1.4.

Numere de hidratare primare.

Ionul	N_s	Număr de metode folosite independent
Li^+	5±1	5
Na^+	5±1	5
K^+	4±2	4
Rb^+	3±1	4
F^-	4±1	3
Cl^-	1±1	3
Br^-	1±1	3
I^-	1±1	2

Deosebirea între aceste numere N_s şi N_c constă în modelul de interacţiune ion-solvent, dinamic şi respectiv static.

La introducerea unui ion nesolvatat într-un solvent (apă), câmpul electric creat de sarcina ionului va acţiona asupra moleculelor de solvent (apă) vecine, realizându-se forţe de atracţie între ion şi dipolii moleculelor de solvent (apă). În acelaşi timp aceşti dipoli se vor rupe de celelalte molecule ale solventului (apei). Această rupere a moleculelor de solvent (apă) şi reorientarea lor către ion cu formarea unor noi legături necesită un timp, pe care-l notăm cu t_{or}. Dacă molecula de solvent (apă) şi ionul rămân un timp mai mare decât t_{or} la aceeaşi distanţă, molecula de solvent se va ataşa ionului. Acest timp îl notăm cu t_{as}.

Ataşarea unei molecule de solvent (apă) depinde de raportul acestor timpi t_{as}/t_{or}. Dacă acest raport este mare, în jurul ionului se vor ataşa numărul maxim de molecule de solvent (apă), geometric posibil, $N_c = N_s$.

Dacă acest raport este de ordinul unităţii, adică cei doi timpi sunt aproximativ egali, probabilitatea reţinerii moleculei de solvent (apă) este aproximativ egală cu cea de a nu fi reţinută. Rezultă un echilibru dinamic între moleculele solventului din stratul primar de

solvatare şi restul moleculelor, adică în jurul ionului nu se vor găsi mereu acelaşi număr de molecule de solvent.

Când raportul este mult mai mic decât unitatea, molecule de solvent (apă) nu se pot ataşa ionului o perioadă de timp. Aceasta nu înseamnă că între ion şi moleculele de solvent (apă) nu ar exista forţe de interacţie, dar acest raport fiind mic, înseamnă că ionul chiar dacă ataşează molecula de solvent o va pierde foarte repede; adică ionul în translaţie practic nu-şi transportă sfera de solvatare (hidratare).

Putem concluziona că în jurul ionului nu se va găsi acelaşi număr de molecule de solvent (apă), mai ales când se schimbă condiţiile, de exemplu, temperatura.

Prin acest model dinamic, numărul de solvatare (hidratare în cazul apei) este numărul de molecule care însoţesc ionul prin deplasarea lui dintr-un punct în altul prin solvent.

Tot acest model ne demonstrează că o moleculă de solvent care este în primul strat de solvatare, nu rămâne definitiv, ci poate fi înlocuită de altă moleculă.

Numărul de solvatare se poate determina atât teoretic cât şi experimental. Dintre metodele experimentale putem enunţa metoda compresibilităţii (electrostricţiunii), metodă bazată pe măsurători de constante dielectrice, a mobilităţii, etc.; dar nici una nu este precisă datorită simplificărilor propuse şi neţinând cont de unele efecte care apar.

Fenomenul de compresibilitate (electrostricţiune) constă în scăderea volumului solventului când în el este dizolvat un electrolit. Acest fenomen este analog cu cel care apare atunci când asupra solventului (apei) se exercită o presiune exterioară. Sub influenţa presiunii, structura tetraedrică afânată va fi deranjată printr-o compactizare a moleculelor şi rearanjarea lor.

În cazul dizolvării unui electrolit într-un solvent se consideră că moleculele de solvent din prima sferă de solvatare nu mai pot fi comprimate ulterior, ele fiind comprimate în urma electrostricţiunii. De aici putem deduce că valoarea compresibilităţii soluţiei de electrolit este inferioară compresibilităţii solventului pur.

Compresibilitatea este dată de expresia:

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (1.21.)$$

Din raportul compresibilităţilor solventului $\beta_{solvent}$ şi soluţiei $\beta_{solutie}$ se poate deduce numărul de solvatare.

Notând cu n_a numărul total de moli de apă, n_h numărul de hidratare, n_i numărul de moli de ioni dizolvați, rezultă că $n_i n_h$ este numărul de moli de apă existenți în prima sferă de hidratare care sunt necompresibili. Dacă V este volumul total al molilor de apă, volumul apei din prima sferă de hidratare este :

$$V_1 = \frac{n_i n_h}{n_a} V \qquad (1.22.)$$

Notăm raportul :

$$\frac{n_i n_h}{n_a} = y$$

volumul apei necompresibile este :

$$V_1 = yV \qquad (1.23.)$$

Modificările de volum (compresibilitățile) sunt:
pentru apa pură:

$$\beta_{solvent} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (1.24.)$$

pentru apa care a rămas neafectată de interacțiunea ion-solvent, adică $V\text{-}V_1$:

$$\beta_{solutie} = -\frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial p}(V - yV)\right] \qquad (1.25.)$$

De unde :

$$\frac{\beta_{solutie}}{\beta_{solvent}} = 1 - y \qquad (1.26.)$$

sau

$$\frac{\beta_{solutie}}{\beta_{solvent}} = 1 - \frac{n_i n_h}{n_a} \qquad (1.27.)$$

Valoarea lui n_h este :

$$n_h = \frac{n_a}{n_i}\left(1 - \frac{\beta_{solutie}}{\beta_{solvent}}\right) \qquad (1.28.)$$

Toate mărimile din partea dreaptă a expresiei pot fi determinate experimental.

1.4. Distribuția ionilor în soluție și interacțiile ion-ion

În paragraful precedent s-a discutat de existența ionilor în solvent, de interacțiile dintre ion și molecule de solvent, considerați ca particule separate și independente. Pentru completare trebuie ținut cont și de forțele care se manifestă între ioni. Aceste forțe depind de densitatea ionică din soluție sau de distanțele medii ce separă ionii în soluție și de sarcina lor.

Pentru același tip de electrolit (uni-univalent, uni-bivalent, bi-bivalent, etc.) folosind același solvent și la aceeași concentrație și temperatură, densitatea ionică din soluție depinde de natura chimică a electrolitului și de gradul de disociere al lui (adică raportul între numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule). Gradul de disociere, așa cum rezultă din definiție, pentru electroliți are valori cuprinse între limitele: 0–1. În funcție de valoarea gradului de disociere (α), electroliții sunt împărțiți în electroliți tari (dacă $\alpha = 1$), se mai numesc reali sau ionofoni și electriliți slabi ($0 < \alpha < 1$), se mai numesc potențiali sau ionogeni.

În cazul electroliților tari (reali) ionii există în rețeaua cristalină, este suficientă topirea rețelei cristaline și topitura obținută conduce curentul electric. Ceilalți electroliți, cei slabi sau potențiali, în stare lichidă pură au rezistența foarte mare la trecerea curentului electric. Se constată că spre deosebire de electroliții reali unde în rețea există ioni în nodurile rețelei care se atrag prin forțe de natură electrostatică, la electroliții slabi (potențiali) atomii componenți ai moleculei sunt legați prin forțe de natură covalentă. La acești electroliți slabi, dizolvați în apă, se observă o scădere a rezistenței electrice la trecerea curentului electric datorită disocierii ionice.

Din cele prezentate rezultă că electroliții tari sau reali disociază în ioni în urma unui fenomen fizic (topire sau interacțiunea ion-solvent), iar electroliții slabi sau potențiali pun în libertate ioni în urma unui fenomen chimic. În urma acestui fenomen, în cazul electroliților slabi sau potențiali se introduce o mărime caracteristică din punct de vedere cantitativ numită constantă de disociere K, care pentru un electrolit binar:

$$AB = A^{Z+} + B^{Z-} \qquad (I.1)$$

este:

$$K = \frac{[A^{Z+}]\cdot[B^{Z-}]}{[AB]} = \frac{c_+ \cdot c_-}{c} \qquad (1.29.)$$

unde $c_+ = [A^{Z+}]$, $c_- = [B^{Z-}]$ sunt concentrațiile speciilor de ioni pozitivi și negativi la echilibru, iar $c = [AB]$ este concentrația electrolitului slab la echilibru. Considerând concentrația inițială a electrolitului ca fiind c_o și gradul de disociere α, atunci $c_- = c_- = c_o\alpha$ iar $c = (1-\alpha)c_o$.

În aceste condiții expresia de mai sus devine:

$$K = \frac{\alpha c_o \cdot \alpha c_o}{(1-\alpha)c_o} = \frac{\alpha^2 c_o}{1-\alpha} \qquad (1.30.)$$

Această expresie a fost dedusă de Ostwald și se numește legea de diluție a lui Ostwald.

Clasificarea electroliților în tari și slabi este făcută în funcție de comportarea lor la dizolvarea în apă. Referitor la clasificarea în reali și potențiali este oarecum nouă, deoarece nu se bazează pe comportamentul electroliților într-un anumit solvent. Se constată că există electroliți care într-un anumit solvent pot fi tari sau slabi, iar cu schimbarea solventului electrolitul poate deveni slab sau tare (Tabel 1.5.).

Din cele spuse, se constată că în apă (solventul cel mai des folosit) electroliții potențiali disociază foarte puțin, iar proprietățile soluțiilor sunt determinate de poziția echilibrului, pe când electroliții reali disociază total, proprietățile soluțiilor sunt determinate de interacțiunile dintre ioni.

Tabel 1.5.

Conductibilitățile echivalente Λ [Ω^{-1} cm^2] ale NaCl si CH_3COOH in apa si amoniac lichid

Solvent	NaCl	CH_3COOH
Apă	106,7	4,7
NH_3 lichid	284,0	216,6

1.5. Teoria lui Debye şi Hückel

În elaborarea teoriei, Debye şi Hückel au ţinut cont de toate teoriile apărute referitor la structura soluţiilor de electroliţi. Astfel, spre deosebire de Arrhenius care consideră soluţiile de electroliţi ideale, ignorând interacţiile dintre ioni, ei adoptă ideea că ionii sunt distribuiţi în soluţie la fel ca în reţeaua cristalină, cu deosebirea că în soluţie distanţa dintre ei este mult mai mare ca în reţea, spaţiile dintre ioni fiind ocupate de moleculele solventului. Pe lângă aceste interacţii între ioni, mai ţin cont şi de efectul agitaţiei termice care se opune aranjării ordonate a ionilor.

Conform acestei teorii, care consideră cele două acţiuni opuse, apar structuri de forma unor sfere formate din ionul central înconjurat atât de ioni pozitivi cât şi de ioni negativi. Sarcina electrică a tuturor ionilor de semn contrar din sferă depăşeşte sarcina tuturor ionilor de acelaşi semn cu ionul central din sferă. Teoria scoate în evidenţă faptul că nu este obligatoriu ca unul şi acelaşi ion să intre tot timpul în alcătuirea sferei care înconjoară ionul central. Din contră, ionii se pot schimba continuu de la o sferă la alta, raportul între cationi şi anioni se schimbă continuu. Din acest motiv sfera de ioni din jurul ionului central poate fi imaginată ca o sferă statistică şi poartă numele de ***atmosferă ionică*** sau ***nor ionic*** fig 1.5.

Cum fiecare ion poate fi socotit ion central, atmosferele ionice fiind considerate cu raze destul de mari, ne putem imagina că ele se întrepătrund, iar fiecare ion central intră în alcătuirea atmosferei ionice a unui alt ion socotit central (fig.1.5.).

Această atmosferă ionică presupusă de Debye şi Hückel, scoate în evidenţă deosebirea soluţiilor reale de electroliţi de cele ideale considerate de Arrhenius.

Fig. 1.5. *Atmosferă ionică după Debye şi Hückel.*

Debye şi Hückel în dezvoltarea teoriei fac următoarele consideraţii:
- electrolitul este complet disociat la orice concentraţie;
- se consideră numai forţele electrostatice de natură coulombiană care se manifestă la distanţe suficient de mari;
- concentraţia soluţiei este socotită destul de mică astfel încât în calcule să se poată aplica legea distribuţiei a lui Boltzmann;
- se neglijează dimensiunile ionilor, deci sunt socotiţi punctiformi;
- solventul este un dielectric continuu, constanta dielectrica,D, a solutiei se considera egala cu constanta dielectrica a solventului.

1.5.1. Densitatea medie a sarcinii atmosferei ionice

Determinarea densităţii medii a sarcinii atmosferei ionice presupune un model care constă în aflarea modului cum densitatea ρ_r a excesului de sarcină variază cu distanţa r de la ionul central.

Legătura între potenţialul creat de ionii din atmosfera ionică pe ionul central, φ, şi densitatea de sarcină, ρ_r, este exprimată cu ajutorul ecuaţiei lui Poisson, scrisă pentru o distribuţie sferică a sarcinii:

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\cdot\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right)=-\frac{4\pi}{D}\rho_r \qquad (1.31.)$$

- D este constanta dielectrică a mediului în care se găseşte ionul central.

Considerăm 1 ml soluţie în care se găsesc dizolvaţi c_o moli electrolit care disociază complet în $c_{o,+}$ cationi-gram cu valenţa z_+ şi $c_{o,-}$ anioni-gram cu valenţa z.. Volumul soluţiei (1 ml) este suficient

de mare în raport cu mărimea unui ion (negativ sau pozitiv), principiul electroneutralității se respectă, suma sarcinilor pozitive este egală cu suma sarcinilor negative în valoare absolută:

$$q_+ = -q_-$$

$$q_+ = c_{o,+} z_+ F = c_{o,+} z_+ eN = n_{o,+} z_+ e \quad (1.32.)$$

$$q_- = c_{o,-} z_- F = c_{o,-} z_- eN = n_{o,-} z_- e \quad (1.33.)$$

$-z_+F$ şi z_-F reprezintă sarcina unui cation-gram respectiv anion-gram,
$-N$ – numărul lui Avogadro,
$-e$ – sarcina electronului.

Într-un volum mult mai mic ($v \ll 1$ ml) egalitatea între sarcinile pozitive şi negative nu se mai păstrează datorită forţelor electrostatice care apar între ioni. Acest fenomen determină apariţia atmosferei ionice unde se vor găsi c_+ cationi-gram şi c_- anioni-gram, iar suma sarcinilor pozitive este diferita de suma sarcinilor negative. În această situaţie apare inegalitatea:

$$q_{+,v} \neq -q_{-,v}$$

$$q_{+,v} = c_+ z_+ F = c_+ z_+ eN = n_+ z_+ e \quad (1.34.)$$

$$q_{-,v} = c_- z_- F = c_- z_- eN = n_- z_- e \quad (1.35.)$$

Din expresia lui Boltzmann corespunzătoare distribuţiei particulelor într-un câmp de forţe pot fi determinate mărimile c_+ şi c_-:

$$c_+ = v \cdot c_{o,+} \cdot e^{-\frac{W_-}{RT}} \quad (1.36.)$$

$$c_- = v \cdot c_{o,-} \cdot e^{-\frac{W_-}{RT}} \quad (1.37.)$$

W_+ şi W_- - sunt energiile cationilor, respectiv anionilor şi egale cu :

$$W_+ = \varphi_r z_+ F \quad ; \quad W_- = \varphi_r z_- F$$

φ_r - potenţialul mediu creat în volumul v de soluţie de electrolit.

Înlocuind se obţine:

$$c_+ = v \cdot c_{o,+} \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- F}{RT}} \quad (1.38.)$$

$$c_- = v \cdot c_{o,-} \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- F}{RT}} \quad (1.39.)$$

respectiv:

$$n_+ = v \cdot n_{o,-} \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- F}{RT}} \quad (1.40.)$$

$$n_{-} = v \cdot n_{o,-} \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- F}{RT}} \qquad (1.41.)$$

Ţinând cont că $\frac{R}{N} = k$ (constanta lui Boltzmann) şi F=eN expresiile de sus devin:

$$q_{+,v} = v \cdot n_{o,+} \cdot z_{+} \cdot e \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_+ e}{kT}} \qquad (1.42.)$$

$$q_{-,v} = v \cdot n_{o,-} \cdot z_{-} \cdot e \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- e}{kT}} \qquad (1.43.)$$

Densitatea medie a sarcinii electrice (sarcina unităţii de volum), ρ, prin definiţie este:

$$\rho_r = \frac{q_{+,v} + q_{-,v}}{v} \qquad (1.44.)$$

Cum $q_{+,v} \neq q_{-,v}$, densitatea medie a sarcinii electrice poate avea semnul minus sau plus, în funcţie de excesul de sarcină negativă, respectiv pozitivă din atmosfera ionică.
Înlocuind expresiile $q_{+,v}$ şi $q_{-,v}$ obţinem:

$$\rho_r = n_{o,+} \cdot z_{+} \cdot e \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_+ e}{kT}} - n_{o,-} \cdot z_{-} \cdot e \cdot e^{-\frac{\varphi_r z_- e}{kT}} \qquad (1.45.)$$

Termenii exponenţialei, având valori foarte mici, pot fi dezvoltaţi în serie şi luând în consideraţie numai primii doi termeni, se obţine:

$$\rho_r = n_{o,+} \cdot z_{+} \cdot e \cdot \left(1 - \frac{\varphi_r z_+ e}{kT}\right) - n_{o,-} \cdot z_{-} \cdot e \cdot \left(1 - \frac{\varphi_r z_- e}{kT}\right) \qquad (1.46.)$$

Datorită neutralităţii electrolitului: $n_{o,+}z_+e = n_{o,-}z_-e$, expresia densităţii medii de sarcină devine:

$$\rho_r = -\frac{n_{o,+} z_+^{\,2} e^2 \varphi_r}{kT} - \frac{n_{o,-} z_-^{\,2} e^2 \varphi_r}{kT} = -\frac{e^2 \varphi_r}{kT}\left(n_{o,+} z_+^{\,2} - n_{o,-} z_-^{\,2}\right) \qquad (1.47.)$$

Pentru un electrolit simetric: $z_+ = z_- = z$ şi $n_{o,+} = n_{o,-} = n_o$, ecuaţia devine:

$$\rho_r = -\frac{2e^2\varphi_r}{kT} n_o z^2 \qquad (1.48.)$$

iar pentru cazul unei soluţii cu mai mulţi electroliţi densitatea medie a sarcinii electrice este:

$$\rho_r = -\frac{e^2\varphi_r}{kT} \sum n_i z_i^2 \qquad (1.49.)$$

Această ecuaţie exprimă ca şi ecuaţia lui Poisson, densitatea medie de sarcină a elementului de volum (v«1 ml) situat la o distanţă r de ionul central. Cum potenţialul, φ_r, depinde de distanţa volumului v de ionul central, putem exprima densitatea medie de sarcină şi în funcţie de distanţa r, la care volumul, v, se află de ionul central cu ajutorul ecuaţiei lui Poisson, scrisă pentru o distribuţie sferică a sarcinii:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_r}{dr}\right) = -\frac{4\pi\rho_r}{D} \qquad (1.50.)$$

D- constanta dielectrică a soluţiei de electrolit

sau:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_r}{dr}\right) = \frac{4\pi e^2\varphi_r}{DkT} \sum n_i z_i^2 \qquad (1.51.)$$

cunoscută sub numele de ecuaţia Poisson-Boltzmann liniarizată. Notând termenul din stânga expresiei cu simbolul $\Delta\varphi_r$ rezultă:

$$\Delta\varphi_r = \frac{8\pi}{D}\frac{e^2}{kT}\varphi_r \frac{1}{2}\sum n_i z_i^2 \qquad (1.52.)$$

Ecuaţia diferenţială se rezolvă introducând o nouă variabilă:

$$y=\varphi_r r \; ; \; \varphi_r = \frac{y}{r}$$

Derivata potenţialului în raport cu distanţa devine:

$$\frac{d\varphi_r}{dr} = \frac{d}{dr}\left(\frac{y}{r}\right) = -\frac{y}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{dy}{dr} \qquad (1.53.)$$

care introdus în membrul stâng al expresiei Poisson-Boltzmann rezultă:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_r}{dr}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-y + r\frac{dy}{dr}\right) = \frac{1}{r^2}\left(-\frac{dy}{dr} + \frac{rd^2y}{dr^2} + \frac{dy}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2y}{dr} \qquad (1.54.)$$

Notând : $\frac{8\pi e^2}{DkT}\frac{1}{2}\sum n_i z_i^2 = \chi^2$

Expresia lui Poisson-Boltzmann devine:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi_r}{dr}\right) = \chi^2\varphi_r \quad (1.55.) \quad \text{sau} \quad \frac{1}{r}\frac{d^2y}{dr^2} = \chi^2\frac{y}{r} \quad (1.56.)$$

de unde : $$\frac{d^2y}{dr^2} = \chi^2 y \qquad (1.57.)$$

Soluția generală a acestei diferențiale prin integrare este de forma:

$$y = Ae^{-\chi r} + Be^{\chi r} \qquad (1.58.)$$

Unde A și B sunt constante ce trebuie determinate.

Din condiția limită, când $r\to\infty$ atunci $\varphi_r\to o$, se poate deduce valoarea lui B=0; oricare altă valoare a lui B ar duce la $\varphi_r\to\infty$ când $r\to\infty$, lipsit de sens fizic pentru un astfel de model. Rămâne că:

$$y = Ae^{-\chi r}$$

Cum: $y=\varphi_r r$; $$\varphi_r = A\frac{e^{-\chi r}}{r} \qquad (1.59.)$$

Pentru determinarea lui A se fac presupunerile: soluția are diluție așa de mare încât interacția între ioni este neglijabilă; ionul central este socotit ca o sarcină electrică punctiformă, raza lui este neglijabilă.

Ținând cont de aceste presupuneri se poate considera că potențialul φ_r din jurul ionului central este egal cu potențialul ionului, care este:

$$\varphi_r = \varphi_i = \frac{z_i e}{Dr} \qquad (1.60.)$$

Într-o soluție de diluție infinită există posibilitatea ca numărul de ioni în unitatea de volum $n_i \to 0$, ceea ce atrage și tendința ca $\chi \to 0$, de aici: $e^{-\chi r} \to 1$

Atunci: $$\varphi_r = \frac{A}{r} \qquad (1.61.)$$

Comparând cele două egalități rezultă:

$$A = \varphi_r r = \frac{z_i e}{Dr} r = \frac{z_i e}{D} \qquad (1.62.)$$

Iar expresia finală pentru ecuația liniarizată a lui Poisson-Boltzmann devine:

$$\varphi_r = \frac{z_i e}{D} \frac{e^{-\chi r}}{r} \qquad (1.63.)$$

Această egalitate exprimă variația potențialului mediu creat de volumul v cu distanța de la ionul central ales.

Expresia densității medii a atmosferei ionice, după înlocuirea potențialului, φ_r, devine:

$$\rho_r = -\frac{e^2}{kT} \frac{z_i e}{Dr} e^{-\chi r} \sum n_i z_i^2 \qquad (1.64.)$$

Examinând expresia densității medii a atmosferei ionice, se constată că atunci când ionul central este pozitiv ($z_i e > 0$), densitatea mediei este negativă, și invers când ionul central este negativ ($z_i e < 0$).

1.5.2. Deducerea potențialului și razei atmosferei ionice

Expresia densității medii a atmosferei ionice leagă sub o formă exponențială distribuția spațială a densității de sarcină ρ_r de distanța r față de ionul central. Cu ajutorul acestei densități de sarcină se poate evalua sarcina totală excedentară din norul ionic.

Pentru aceasta considerăm un strat sferic de grosime dr situat la distanța r de ionul central (fig. 1.6.).

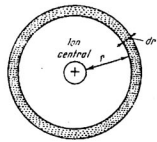


Fig. 1.6. *Stratul sferic de grosime dr situat la distanta r de ionul central.*

Sarcina elementară dq din acest strat este:

$$dq = \rho_r 4\pi r^2 dr \qquad (1.65.)$$

Sarcina totală q se obține prin integrarea expresiei între limitele r = 0, de unde norul începe să se formeze până la valoarea lui r când se ajunge la limita maximă a norului ionic (r = ∞, norul ionic descreşte exponențial şi se anulează numai la o distanță infinită de ionul central).

$$q = \int_0^{\infty} \rho_r 4\pi r^2 dr \qquad (1.66.)$$

Comparând ecuația lui Poisson cu expresia Poisson–Boltzmann liniarizată rezultă:

$$\rho_r = -\frac{D}{4\pi}\chi^2\varphi_r \quad (1.67.) \qquad \text{sau} \quad \rho_r = -\frac{z_i e}{4\pi}\chi^2\frac{e^{-\chi r}}{r} \quad (1.68.)$$

Înlocuind valoarea lui ρ_r, in expresia (1,66) obtinem:

$$q = -\int_0^{\infty} \frac{z_i e}{4\pi}\chi^2\frac{e^{-\chi r}}{r} 4\pi r^2 dr \qquad (1.69)$$

sau

$$q = -z_i e \int_0^{\infty} e^{-\chi r}(\chi r)d(\chi r) \qquad (1.70)$$

Integrarea prin părți a expresiei duce la rezultatul:

$q_{nor} = -z_i e$

adică ionul central cu sarcina $+z_i e$, va fi înconjurat de un nor ionic în care sarcina totală este $-z_i e$; confirmă electromentalitatea soluției de electrolit; norul cu ionul central au împreună sarcină ˉ netă nulă.

Valoarea maximă a sarcinii în norul ionic se poate afla anulând derivata $\frac{dq}{dr}$.

Din expresia: $dq=-z_i e e^{-\chi r}\chi^2 r dr$ dedusă din ecuațiile anterioare anulând derivata lui q în funcție de r obținem:

$$\frac{dq}{dr} = 0 = -z_i e e^{-\chi r}\chi^2 r \quad (1.71.) \text{ sau } -z_i e\chi^2 \frac{d}{dr}\left(e^{-\chi r} r\right) = 0 \quad (1.72.)$$

prin derivare în raport cu r:

$$-z_i e\chi^2(e^{-\chi r} - r\chi e^{-\chi r}) = 0 \qquad (1.73.)$$

Cum produsul $z_i e\chi^2$ este finit, rezultă că paranteza este nulă:

$$e^{-\chi r} = r\chi e^{-\chi r} \qquad (1.74)$$

adică: $r = \frac{1}{\chi}$

Concluzia este că valoarea maximă a sarcinii este atinsă atunci când stratul de grosimea infinit mică a norului ionic se găsește la distanța $r = \chi^{-1}$ de la ionul central. De aici rezultă că parametrul χ are un sens fizic bine definit: este egal cu inversul razei norului ionic, la aceeași concluzie se ajunge făcând și analiza dimensională a expresiei lui χ:

$$\chi = \left[\frac{4\pi}{DkT} e^2 \sum n_i z_i^2\right]^{1/2} \qquad (1.75)$$

În fig. 1.7. se arată variația razei norului ionic (χ^{-1}) în funcție de concentrația electrolitului, observându-se extinderea norului pe măsură ce concentrația scade.

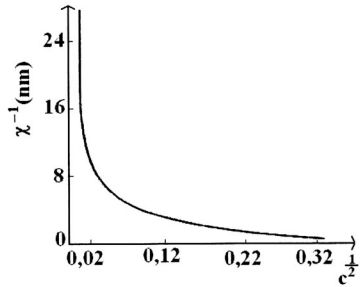


Fig. 1.7. *Variația grosimii norului ionic cu concentrația.*

Contribuția norului ionic la stabilirea potențialului φ_r la distanța r rezultă din suprapunerea potențialelor, adică

$$\varphi_r = \varphi_i + \varphi_n \qquad (1.76.)$$

φ_i - potențialul creat de ionul central

φ_n - potențialul creat de norul ionic

Cunoscând cele două potențiale: φ_i și φ_r din teoria lui Debye și Hückel, rezultă:

$$\varphi_n = \frac{z_i e}{D}\frac{e^{-\chi r}}{r} - \frac{z_i e}{Dr} = \frac{z_i e}{Dr}\left(e^{-\chi r} - 1\right) \qquad (1.77.)$$

În cazul soluțiilor diluate $\sum n_i z_i^2$ cu care este proporțional χ este foarte mic, termenul $\chi r \ll 1$, rezultă că exponențiala se poate liniariza prin dezvoltare în serie, luându-se în calcul numai primii doi termeni.

$$e^{-\chi r} = 1 - \chi r \qquad (1.78.)$$

$$\varphi_n = -\frac{z_i e}{D}\chi = -\frac{z_i e}{D\chi^{-1}} \qquad (1.79.)$$

Introducând această expresie în relația care definește pe φ_r în funcție de cele două potențiale, obținem:

$$\varphi_r = \frac{z_i e}{Dr} - \frac{z_i e}{D\chi^{-1}} \qquad (1.80.)$$

Din relație rezultă că potențialul creat de ionul central într.un punct din norul ionic este mai mic decât cel creat de același ion în același punct dar în absența norului (termenul al 2-lea din membrul drept este pozitiv). Concluzie în acord cu modelul; norul ionic are sarcină opusă ionului central și micșorează potențialul creat de ionul central.

Potențialul creat de norul ionic nu depinde de r, dar are o sarcină egală și de semn contrar față de a ionului central, situată la o distanță χ^{-1} de ionul central.

1.5.3. Calculul coeficientului mediu de activitate

În soluțiile de electroliți, spre deosebire de cele de neelectroliți, apar forțe de interacțiune de natură coulombiană cu o rază de acțiune mult mai mare decât forțele de interacțiune de tip dipol-dipol sau de dispersie care apar în soluțiile de neelectroliți.

Potențialul chimic μ_i pentru soluții diluate de neelectroliți este dat de expresia:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln x_i \qquad (1.81.)$$

μ_i^o - potențial chimic standard al speciei i,
x_i - fracția molară a speciei i.

Pentru a face aplicabilă relația de mai sus și în cazul soluțiilor de electrolit, Lewis, introduce un factor de corecție $f_{x,i}$ numit factor (coeficient) de activitate:

$$\mu_i = \mu_{i/l}^o + RT\ln x_i f_{x,i} \qquad (1.82.)$$

Produsul $x_i f_{x,i}$, concentrația efectivă a speciei i, se numește activitate. Pentru soluții ideale: $a_i = x_i$, adică $f_{x,i} = 1$

Comparând cele două potențiale corespunzătoare soluțiilor de electrolit și neelectrolit, se observă că termenul $RT\ln f_{x,i}$ este tocmai interacțiunea coulombiană (ion-ion), adică diferența între cele două potențiale chimice:

$$\Delta\mu = \mu_{sol.electrolit} - \mu_{sol.neelectrolit} = RT\ln f_{x,i} \qquad (1.83.)$$

Pe de altă parte, variația potențialului chimic, $\Delta\mu$, este:

$$\Delta\mu = NW_i \qquad (1.84.)$$

unde, W_i, este travaliul de încărcare al unui ion. Acest travaliu de încărcare este egal și de semn contrar cu cel de descărcare, W_d, dat de relația:

$$W_i = -W_d = \frac{(z_i e)^2}{2Dr} \qquad (1.85.)$$

z_i – este sarcina ionului

Cum potențialul determinat numai de sarcina ionului central, este egal cu potențialul creat de ionii atmosferei ionice, rezultă egalitatea:

$$\frac{z_i e}{Dr} = -\frac{z_i e}{D}\chi \qquad (1.86.)$$

Expresia lui $\Delta\mu$, devine:

$$\Delta\mu = N\frac{(z_i e)^2}{2Dr} = N\frac{z_i e}{2}\frac{z_i e}{Dr} = -N\frac{z_i e}{2}\frac{z_i e}{D}\chi = -\frac{N}{2}\frac{(z_i e)^2}{D}\chi \qquad (1.87.)$$

Prin egalarea celor doi termeni cu care este egal $\Delta\mu$, rezultă:

$$RT\ln f_{x,i} = -\frac{N}{2}\frac{(z_i e)^2}{D}\chi \qquad (1.88.)$$

expresie care se folosește la determinarea coeficientului mediu de activitate $f_{\pm}$ cu ajutorul teoriei lui Debye și Hückel.

Exprimarea concentrației se poate face și în funcție de molaritate.

Pentru astfel de exprimări, potențialele chimice ale soluțiilor ideale sunt:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln c_i \quad ; c_i \text{ – concentrație molară,} \qquad (1.89.)$$
$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln m_i \quad ; m_i \text{ – concentrație molală,} \qquad (1.90.)$$

iar pentru soluții neideale (reale) vor fi:

$$\mu_i = \mu_{i/l}^o + RT\ln c_i f_{c,i} \qquad (1.91.)$$

$$\mu_i = \mu_{i/l}^{o} + RT\ln m_i f_{m,i} \qquad (1.92.)$$

$f_{c,i}$ şi $fm_{,i}$ sunt factori (coeficienti) de activitate practici.

Se menţionează că separarea efectelor individuale, datorate ionilor de un semn (pozitiv sau negativ) nu este posibilă, experimental se măsoară un efect global, $\Delta\mu$; observat la adaosul de electrolit raportat la un mol de electrolit.

De exemplu, adăugând soluţiei, clorură de sodiu, odată cu ionii de Na^+ se introduc şi ioni de Cl^- în cantitate echivalentă. Variaţia de potenţial chimic se datorează contribuţiei ambelor specii de ioni: Na^+ şi Cl^-. Neputând adăuga separat fiecare specie de ioni, iar experimental determinându-se variaţia potenţialului chimic $\Delta\mu$ ca efect global, coeficientul de activitate $f_{x,i}$ se referă la electrolit şi nu la o specie de ioni oarecare. În acest caz se va face distincţie între coeficientul de activitate al electrolitului $f_{\pm}$ care este determinabil experimental şi coeficienţii de activitate individuali f_+, f_- determinabili numai teoretic.

Pentru un electrolit de tip 1: 1 (mono-monovalent), AB dizolvat în apă, potenţialele chimice ale ionilor A^+ şi B^- din soluţie sunt:

$$\mu_{A^-} = \mu_{A^-}^{o} + RT\ln x_{A^-} + RT\ln f_{x,A^-} \qquad (1.93.)$$

$$\mu_{B^-} = \mu_{B^-}^{o} + RT\ln x_{B^-} + RT\ln f_{x,B^-} \qquad (1.94.)$$

Suma celor două potenţiale chimice dă variaţia de entalpie liberă a sistemului, la adăugarea a 2 moli de ioni existenţi în molul de AB electric neutru.

Contribuţia medie raportată la 1 mol de ioni (A^+ sau B^-) se obţine împărţind suma celor două potenţiale chimice la 2.

$$\frac{\mu_{A^-} + \mu_{B^-}}{2} = \frac{\mu_{A^-}^{o} + \mu_{B^-}^{o}}{2} + RT\ln\left(x_{A^-} \cdot x_{B^-}\right)^{1/2} + RT\ln\left(f_{x,A^-} \cdot f_{x,B^-}\right)^{1/2} \qquad (1.95.)$$

cei patru membrii din ecuaţie definesc mărimile medii: $\mu_{\pm}$ şi $\mu_{\pm}^{o}$ (medii aritmetice), contribuţiile potenţialelor chimice la valoarea entalpiei libere sunt aditive, respectiv $x_{\pm}$ şi $f_{x,\pm}$ (medii geometrice) efectele fracţiilor molare şi ale factorilor de activitate sunt multiplicative.

În cazul de faţă, molul de ioni, ar rezulta la dizolvarea unei jumătăţi de mol de electrolit, adică:

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{2}\mu_{AB} \qquad (1.96.)$$

unde μ_{AB} este variația de entalpie liberă la dizolvarea unui mol de AB, valoare determinabilă experimental.
Rezultă că:

$$\frac{1}{2}\mu_{AB} = \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln x_{\pm} + RT \ln f_{x,\pm} \qquad (1.97.)$$

Concluzia care rezultă este că valoarea coeficientului mediu de activitate, $f_{\pm}$, se poate determina experimental.

Valoarea medie $f_{\pm}$ poate fi corelată cu contribuțiile individuale f_+ și f_- folosind modelul Debye-Hückel, iar compararea mărimilor experimentale cu mărimile obținute prin calcul constituie verificarea modelului. În acest sens, relația de definiție a lui $f_{\pm}$ (fără a specifica cum este exprimată concentrația) este:

$$f_{\pm} = (f_+ f_-)^{1/2} \qquad (1.98.)$$

extinsă la cazul general al unui electrolit care disociază în υ_+ ioni pozitivi cu valența z_+ și υ_- ioni negativi cu valența z_- devine:

$$f_{\pm} = \left(f_+^{\upsilon_+} f_-^{\upsilon_-}\right)^{1/\upsilon} \qquad (1.99.)$$

unde: $\upsilon = \upsilon_+ + \upsilon_-$
Prin logaritmare:

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{\upsilon}\left(\upsilon_+ \ln f_+ + \upsilon_- \ln f_-\right) \qquad (1.100.)$$

Ținând cont de expresia (1.88.) dedusă din teoria Debye și Hückel și ecuația (1.100) avem:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\upsilon}\left[\frac{Ne^2}{2DRT}\chi\left(\upsilon_+ z_+^{\,2} + \upsilon_- z_-^{\,2}\right)\right] \qquad (1.101.)$$

Cum soluția este electroneutră, adică: $\upsilon_+ z_+ = \upsilon_- z_-$ avem:

$$\upsilon_+ z_+^2 + \upsilon_- z_-^2 = \upsilon_+ z_+ z_- + \upsilon_- z_- z_+ = z_+ z_-(\upsilon_+ + \upsilon_-) \qquad (1.102.)$$

Înlocuind în expresia de mai sus, rezultă:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N z_+ z_- e^2}{2DRT}\chi \qquad (1.103.)$$

Înainte de a înlocui valoarea lui χ, exprimăm densitatea moleculară de volum n_i:

$$\chi = \left[\frac{4\pi e^2}{DkT}\sum n_i z_i^2\right]^{1/2} \qquad (1.104.)$$

iar densitatea moleculară de volum n_i se poate corela cu concentrația molară:

$$n_i = \frac{c_i N}{1000} \qquad (1.105.)$$

rezultă că:

$$\sum n_i z_i^2 = \frac{N}{1000}\sum c_i z_i^2 \qquad (1.106.)$$

$\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$ este numită tărie ionică (J) introdusă empiric de către Lewis. Valoarea lui χ devine:

$$\chi = \left[\frac{8\pi e^2 N}{1000DkT}\right]^{1/2} J^{1/2} \qquad (1.107.)$$

sau $\chi = BJ^{1/2}$; B – este constant la temperatură constantă şi un solvent dat.
Expresia lui $f_{\pm}$, devine:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N z_+ z_- e^2}{2DRT} BJ^{1/2} \qquad (1.108.)$$

sau după trecerea la logaritmi zecimali:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1}{2{,}303}\frac{Nz_{+}z_{-}e^{2}}{2DRT}BJ^{1/2} \qquad (1.109)$$

Pentru aceleaşi condiţii se notează:

$$A = \frac{1}{2{,}303}\frac{Ne^{2}}{2DRT}B \qquad (1.110.)$$

de unde:

$$\lg f_{\pm} = -Az_{+}z_{-}J^{1/2} \qquad (1.111.)$$

În tabelul. 1.6. sunt date valorile constantelor A şi B pentru diferite temperaturi şi solvent – apa.

Tabel 1.6.

Valorile constantelor A şi B, pentru apă la diferite temperaturi

t^{o} C	10^{-8} B	A
0	0,3248	0,4918
10	0,3264	0,4989
20	0,3282	0,5070
25	0,3291	0,5115
30	0,3301	0,5161
40	0,3323	0,5262
50	0,3346	0,5373
60	0,3371	0,5494
80	0,3426	0,5767
100	0,3488	0,6086

Din relaţie, rezultă că logaritmul coeficientului de activitate scade liniar cu rădăcina pătrată a tăriei ionice; pentru electrolit uni-univalent, cu rădăcina pătrată a concentraţiei.

Panta dreptei $\lg f_{\pm}$ - $J^{1/2}$ nu depinde de electrolit, ci de tipul de valenţe al ionilor electrolitului (1:1 ; 1:2 ; 2:2 ; etc, fig. 1.8.).

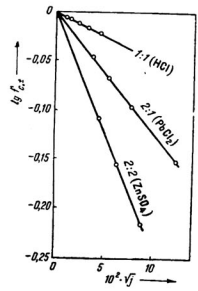


Fig. 1.8. *Logaritmul factorului de activitate experimental variază liniar cu* $J^{1/2}$.

Tabelul 1.7. conține valori experimentale ale coeficienților de activitate pentru 3 electroliți diferiți. În domeniul concentrațiilor mici între teoria Debye-Hückel și experiență se observă un acord perfect, fapt nu lipsit de valoare, dacă se consideră simplitatea modelului și complexitatea reală a interacțiunilor care apar.

Tabel 1.7.

Valori experimentale ale coeficienților de activitate pentru 3 electroliți la diferite concentrații.

Electrolit 1 : 1 HCl

Molalitate	1.10^{-4}	2.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	2.10^{-3}
$f_{m,\pm}$	0,9891	0,9842	0,9752	0,9656	0,9521

Electrolit 2 : 1 $CaCl_2$

Molaritate	$1,8.10^{-3}$	$6,1.10^{-3}$	$9,5.10^{-3}$
$f_{c,\pm}$	0,8588	0,7745	0,7361

Electrolit 2 : 2 $CdSO_4$

Molalitate	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}
$f_{m,\pm}$	0,774	0,697	0,476

O bună concordanță între teoria Debye - Huckel și experiență se observa si comparand coeficientii unghiulari, tgα, experimentali (punctele din grafic) cu dreapta teoretica obtinuta grafic (fig.1.9 si Tabel 1.8).

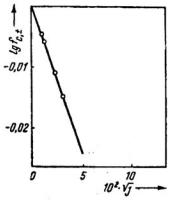


Fig. 1.9. *Compararea valorilor experimentale (punctele din grafic) cu dreapta teoretică .*

Tabel 1.8.

Compararea coeficienților unghiulari tgα experimentali și teoretici prin reprezentare grafică $lgf_{\pm}$ - $J^{1/2}$ pentru amestec H_2O + CH_3OH la 25° C.

Electolit 1 : 1	x_{H_2O} în solvent	D	tgα	
			experimental	calculat
Tetranitrodiamino-cobaltiat de potasiu	1,00	78,8	0,50	0,50
	0,80	54,0	0,89	0,89
Electrolit 1 : 2				
Sulfat de potasiu	1,00	78,8	1,10	1,08
	0,80	54,0	1,74	1,76

1.5.4. Completări aduse teoriei Debye - Huckel

Pentru extinderea domeniului de aplicabilitate al acestei teorii pentru concentrații mai mari, trebuie reconsiderate unele aproximații făcute. În teoria lui Debye și Huckel au fost neglijate dimensiunile ionilor și interacțiunilor ion-solvent.

Parametrul dimensional "a".

Atunci când raza atmosferei ionice este foarte mare în comparație cu raza ionilor, cazul soluțiilor diluate, nu apar erori prea mari dacă nu se ia în considerare raza ionilor. În cazul soluțiilor mai concentrate cele două raze devin aproximativ de același ordin de mărime ceea ce înseamnă că nu mai pot fi neglijate.

Printr-o reprezentare grafică $\lg f_{\pm} - \sqrt{j}$ se constată că dreapta rezultată (calculată) din teoria lui Debye și Huckel apare ca o tangentă la curba rezultată experimental în domeniul concentrațiilor mici $c \leq 0{,}01$ pentru electroliți 1:1 (fig. 1.10).

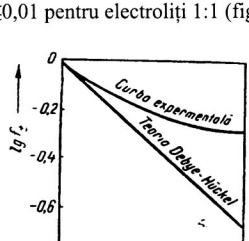


Fig. 1.10. *Variația lui $lgf_{\pm}$ în funcție de* $\sqrt{j}$.

Este evident că unele aproximații făcute în cazul teoriei lui Debye și Huckel trebuie reconsiderate pentru ca această teorie să fie extinsă și la concentrații mai mari.

Comparând variația razei norului ionic (χ^{-1}) cu concentrația pentru un electrolit 1:1, se observă că raza lui este de aproximativ 100 de ori mai mare decât raza ionului în soluție 10^{-3}N, iar în soluție 10^{-1}N de 10 ori mai mare. Rezultă că, la soluții concentrate, neglijarea razei ionului central nu se mai justifică. În cazul în care trebuie să ținem cont de raza ionului central, trebuie modificată limita de integrare inferioară (la determinarea sarcinii totale q) de la zero la

o valoare finită, notată cu a (parametrul dimensional al ionului). În acest caz, expresia logaritmului factorului de activitate mediu devine:

$$\log f_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{j}}{1+\chi a} \qquad (1.112.)$$

sau ținând cont de χ, expresia devine:

$$\log f_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{j}}{1+Ba\sqrt{j}} \qquad (1.113.)$$

Comparând expresiile care dau logaritmul coeficientului mediu de activitate pentru soluții diluate și respectiv concentrate, se observă că diferă prin termenul $1+\chi a$ de la numitor care mai poate fi scris $1+Ba\sqrt{j}$ dacă se ține cont de expresia lui χ. Pentru soluții din ce în ce mai diluate, raza norului χ^{-1} este din ce în ce mai mare în comparație cu "a", iar raportul a/χ^{-1} descrește în așa fel încât devine neglijabil față de unitate, termenul al doilea de la numitor poate fi neglijat iar cele două ecuații se confundă, principiul corespondenței fiind satisfăcut.

Determinările experimentale ale parametrului "a" ajung la concluzia că limitele între care este posibilă variația parametrului "a" sunt: minim suma razelor cristalografice ale electrolitului "a" și maxim suma razelor ionilor hidratați "a_2" (fig. 1.11.).

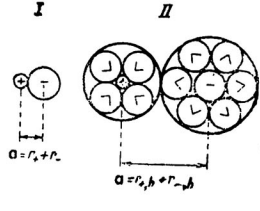


Fig. 1.11. *Parametrul dimensional a cuprins între suma razelor cristalografice (I) și suma razelor ionilor hidratați (II).*

Acest parametru se determină experimental; se consideră relația (1.113.) unde $\lg f_{\pm}$ se înlocuiește cu valoarea obținută experimental la aceeași concentrație, rezolvându-se ecuația cu scopul determinării lui "a". Dacă valoarea lui "a" astfel determinat reproduce prin calcul valorile experimentale ale lui $f_{\pm}$ și la alte concentrații, determinarea este bună.

Se constată că parametrul "a" este o mărime ajustabilă experimental, spre deosebire de ceilalți parametri din teoria Debye-Huckel care se pot calcula fără a recurge la experiență.

Valoarea acestei mărimi este dependentă de concentrație (fig. 1.12.), iar în domeniul concentrațiilor mari, pentru unii electroliți ca HCl sau LiCl parametrul "a" are valori negative lipsite de sens (Tabel 1.9.).

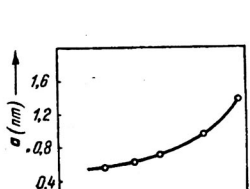


Fig. 1.12. *Dependența parametrului "a" de concentrație (pentru NaCl).*

Tabel 1.9.

Variația parametrului dimensional a la concentrații mari.

Molalitate	a_{HCl} (nm)	a_{LiCl} (nm)
1,0	1,38	-
1,4	2,45	-
1,8	8,50	-
2,0	-41,12	4,13
2,5	-2,79	-14,19
3,0	-1,48	-2,64

Rezultă că în cazul concentrațiilor mari efectele care apar în aceste soluții sunt mult mai complexe și că luarea în considerare numai a dimensiunilor ionilor nu este suficientă. Totuși considerația respectivă poate fi socotită pozitivă deoarece extinde domeniul de concentrație pentru care se poate determina coeficientul mediu de activitate până la concentrații de 0,1N pentru solutii de electroliti uni-univalenti

Interacţiunile ion-solvent

Aplicarea teoriei lui Debye şi Huckel la soluţii mai concentrate şi explicaţia minimului care apare la reprezentarea grafică $\log f_{\pm} - \sqrt{c}$ a fost posibilă ţinând cont şi de rolul solventului în interacţiunile ion-ion.

Din numărul total de molecule de apă din soluţie, numai cele care nu sunt fixate în sfera de hidratare a ionilor vor putea participa la dizolvarea unei noi cantităţi de electroliţi; pe măsură ce concentraţia creşte numărul de molecule de apă (solvent) disponibile dizolvării unei noi cantităţi de electrolit scade. Odată cu creşterea concentraţiei electrolitului, hidratarea ionilor reduce cantitatea de apă (solvent) liberă, concentraţia efectivă (activitatea) va creşte şi deci şi coeficientul de activitate mediu trebuie să crească .

Pentru a înţelege fenomenul, să considerăm că moleculele din prima sferă de hidratare nu pot participa la dizolvarea unei noi cantităţi de electrolit. Presupunem un electrolit AB pentru care numărul de molecule de apă din prima sferă de hidratare este 8. Pentru o concentraţie $1 \cdot 10^{-2}$M numărul de moli de apă fixaţi în prima sferă de hidratare este $8 \cdot 10^{-2}$, ceea ce reprezintă circa 1,4% dacă se raportează la 1000g apă (1000/18 = 55,65).

Pentru concentraţia 1M, electolitul AB va imobiliza 8 moli de apă (aproximativ 14,5% din numărul total de moli de H_2O), rămânând disponibili 47,55 moli de apă liberă. Dacă soluţia are concentraţia 5M, se vor fixa 5x8=40 moli de apă, rămânând disponibili 15,55 moli de apă liberă.

Pentru explicarea creşterii activităţii ionilor din soluţia de concentraţie 5M, ne aşteptăm ca factorul de activitate să crească corespuzător, depăşind cu mult unitatea.

Acest efect al solventului asupra coeficientului de activitate se poate obţine dacă se calculează travaliul care însoţeşte transferul moleculelor de apă din zona liberă în zona de hidratare (solvatare), însumându-l cu travaliul ce însoţeşte formarea atmosferelor ionice.

Primul travaliu este format din doi termeni: unul ($RT \ln a_{H_2O}$) datorat modificării concentraţiei moleculelor de apă la adaosul de electrolit şi un altul ($RT \ln \frac{c_1}{c_2}$) datorat schimbării concentraţiei ionilor existenţi în soluţie ca urmare a faptului că o parte din apă participă la formarea învelişurilor de hidratare.

Pentru calcularea primului termen considerăm că în apa pură activitatea este unitară, iar la adaosul unui electolit ea devine a_{H_2O},

travaliul care însoţeşte modificarea activităţii este: $RT\ln\left(\frac{a_{H_2O}}{1}\right)$ pentru un mol de apă. Pentru schimbarea de activitate cauzată electrolitului datorită modificării activităţii apei, travaliul se raportează la 1 mol de electrolit. Notând cu n_h molii de apă din prima sferă de hidratare a ambilor ioni (electrolitul este de tipul 1:1) şi cu n numărul molilor de electrolit, variaţia de entalpie liberă asociată cu modificarea concentraţiei apei datorită formării învelişurilor de hidratare este: $(-\frac{n_h}{n}RT\ln a_{H_2O})$ pentru un mol de electrolit.

Calcularea celui de al doilea termen care constă în determinarea variaţiei de entalpie liberă datorată modificării concentraţiei ionilor sub influenţa îndepărtării unor molecule de solvent liber, presupune că soluţia manifestă proprietăţi ideale.

Această presupunere are avantajul că putem exprima variaţia de entalpie liberă cu ajutorul concentraţiilor. Valoarea ei este: $RT\ln x_j/x_i$, unde x_j este fracţia molară a electrolitului în soluţie după transferul apei libere în apă coordinată în jurul ionilor, iar x_i fracţia molară a electroitului înainte de transferul apei libere în apă coordinată.

$$x_i = \frac{n}{n_{H_2O} + n} \tag{1.114.}$$

n – numărul molilor de electrolit existenţi în n_{H_2O} moli de apă, iar după transfer:

$$x_j = \frac{n}{n_{H_2O} - n_h + n} \tag{1.115.}$$

Rezultă că variaţia de entalpie liberă este:

$$RT\ln\frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n} \tag{1.116.}$$

Efectul total, datorat solventului este:

$$-\frac{n_h}{n}RT\ln a_{H_2O} + RT\ln\frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n} \tag{1.117.}$$

iar expresia îmbunătăţită a coeficientului mediu de activitate devine:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{j}}{1 + Ba\sqrt{j}} - 2{,}3\frac{n_h}{n}RT\lg a_{H_2O} + 2{,}3RT\lg\frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n} \tag{1.118.}$$

care pentru un electrolit 1:1 este:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{c}}{1+Ba\sqrt{c}} - 2{,}3\frac{n_h}{n} RT \lg a_{H_2O} + 2{,}3RT \lg \frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n} \quad (1.119.)$$

Această expresie poate explica dependența coeficientului mediu de activitate de concentrația electrolitului . Cum $a_{H_2O} \ll 1$ şi $n_h > n$ al doilea şi al treilea termen din dreapta ecuației au valori pozitive iar coeficientul mediu de activitate calculat cu această expresie va fi mai mare decât cel calculat din expresia dedusă cu ajutorul legii limită a lui Debye şi Huckel (care nu ține cont de interacțiunile ion-solvent). În unele situații suma ultimilor doi termeni poate depăşi valoarea primului termen din membrul drept, ceea ce explică apariția minimului pe curba $\lg f_{\pm} - \sqrt{c}$ observat experimental (fig. 1.13.).

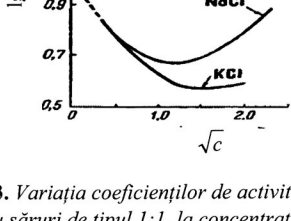


Fig. 1.13. *Variația coeficienților de activitate - $\sqrt{c}$ pentru săruri de tipul 1:1, la concentrații mari.*

În concluzie putem afirma că luând în considerare şi efectele datorate interacțiunilor ion-solvent, valabilitatea teoriei lui Debye şi Huckel poate fi extinsă şi la soluții concentrate. De exemplu, valorile coeficienților medii de activitate calculați cu ecuația de mai sus pentru o soluție de NaCl, concordă cu cele determinate experimental până la concentrații de 5 M NaCl.

2. FENOMENE DE NEECHILIBRU IN SOLUTIILE DE ELECTROLITI

Absența gradienților factorilor intensivi într-o soluție de electrolit reprezintă condiția de echilibru în soluția respectivă. Astfel de situații există când:

-temperatura soluției este aceeași în orice punct al soluției (T= const., $\frac{dT}{dx} = 0$);

-preisunea (densitatea soluției) este constantă (P = const., $\frac{dP}{dx} = 0$);

-nu există diferență de potențial între diferite zone ale soluției (φ=const., $d\varphi/dx = 0$);

-potențialul chimic este același în orice punct al soluției (μ= const., $d\mu/dx=0$), dar cum potențialul chimic depinde de activități se mai poate considera a = const. , $\frac{da}{dx} = 0$ sau la concentrații mici c= const., $dc/dx=0$.

Atunci când una din aceste condiții nu se respectă, în sistem apar diferite fenomene ca: difuzie termică la $\frac{dT}{dx} \neq 0$, curgere hidrodinamică la $\frac{dP}{dx} \neq 0$, conductibilitate electrică la $\frac{d\varphi}{dx} \neq 0$ și difuzia ionilor la $\frac{d\mu}{dx} \neq 0$.

2.1 Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți

În cazul conductorilor electronici proporționalitatea între curentul care traversează conductorul și diferența de potențial aplicată la capetele conductorului este descrisă de legea lui Ohm; constanta de proporționalitate fiind o caracteristică a conductorului, numită rezistență.

În cazul conductorilor ionici această lege poate fi aplicată, dar ținând cont de particularitățile acestora. Rezistența soluției de electrolit (conductor ionic) este o mărime complexă, variabilă, datorită modificării concentrației soluției atât în jurul electrozilor cât și în interiorul soluției. În același timp, chiar reacțiile electrochimice care apar la suprafața electrozilor contribuie la nestaționaritatea rezistenței soluției (în cazul apariției fenomenului de supratensiune).

Apariția unui câmp electric într-o soluție de electrolit determină atenuarea mișcării dezordonate a ionilor si o transforma într-o deplasare ordonată a lor către electrozi. Această deplasare se numește migrare și constituie baza conductibilității soluției de electrolit. Ionii pozitivi migrează spre catod (încărcat cu sarcină negativă), ionii negativi migrează spre anod (încărcat cu sarcină pozitivă).

La prima vedere, datorită separării sarcinilor pozitive și negative în anumite zone din soluție (în jurul electrozilor) ar putea apare un câmp propriu al ionilor opus câmpului aplicat din exterior. În momentul când intensitățile celor două câmpuri ar fi egale, migrarea ionilor s-ar opri iar conductibilitatea nu ar mai fi posibilă.

Experimental se constată existența acestor conductibilități. Această contradicție care ar apare la prima vedere se datorează reacțiilor electrochimice care apar la electrozi, adică la catod apar fenomenele de reducere a cationilor iar la anod de oxidare a anionilor. Atunci când curentul devine staționar, există continuitate între curentul dat de migrarea ionilor prin soluție, I_i, și cel electronic (rezultat prin conductori), I_e, care închide circuitul de electroliză (figura 2.1). Conform legii lui Kirchhoff, care spune că suma algebrică a curenților la orice joncțiune este nulă $I_i = I_e$, iar dacă scurgerea curentului are loc în timpul t_1 avem: $Q_i = I_i t = Q_e = I_e t$ adică, cantitatea de electricitate transportată de electroni prin conductorii metalici este egală cu cantitatea de electricitate transportată de ioni în soluție. Din cele prezentate, electroneutralitatea soluției nu este afectată deoarece numărul de electroni trecuți la anod este egal cu numărul electronilor cedați ionilor la catod.

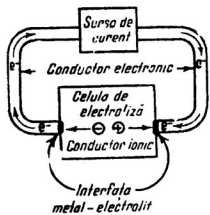


Fig. 2.1: *Circuitul unei celule de electroliză alcătuit dintr-un conductor electronic și un conductor ionic.*

Determinarea experimentală a conductanței unui electrolit [Ω^{-1}], constă în măsurarea rezistenței lui cu ajutorul punții Wheastone modificată pentru curent alternativ de Kohlrausch. În timp, această punte a fost perfecționată, aparatele moderne utilizate dau rezultate foarte bune luând în considerare toate particularitățile soluțiilor de electroliți. În figura 2.2 este prezentată o punte Kohlrausch cu ajutorul căreia se poate determina rezistența (implicit conductanța Ω^{-1}) soluției de electrolit. Când puntea se află în echilibru, la bornele oscilografului O se constata absența tensiunii alternative, atunci este îndeplinită expresia: $R_x/R_M = R_1/R_2$.

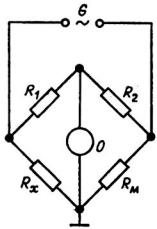


Fig. 2.2: *Schema punții Wheastone-Kohlrausch pentru măsurarea rezistenței: R_x; R_M, R_1, R_2 – rezistențe cunoscute; G – generator de curent alternativ; O – oscilograf.*

Starea de echilibru a punții se atinge fie prin variația rezistenței cunoscute R_M când R_1 și R_2 sunt constante, fie modificând raportul R_1/R_2 la R_M = constant.

2.2. Conductivitatea soluțiilor de electroliți

Se știe că la valori mici ale câmpului electric, E, se poate scrie proporționalitatea dintre fluxul de ioni și câmp.

$$H = B \cdot E \qquad (2.1)$$

H – număr de moli de ioni care străbate unitatea de suprafață în unitatea de timp;

E – câmpul electric;

B – constantă de proporționalitate.

Înmulțind numărul de ioni gram care străbate unitatea de suprafață în unitatea de timp cu zF (z este sarcina electrică a ionului, $z = z_+e$ sau $z = z_-e$) rezultă densitatea de curent, i.

$$zFH = zFBE = i \qquad (2.2)$$

Produsul zFB este o constantă pentru un electrolit la o concentrație dată și la o temperatură dată, notată cu λ, iar expresia devine:

$$\lambda E = i \quad \text{respectiv} \quad E = \frac{i}{\lambda} \tag{2.3}$$

Totodată, se știe că valoarea câmpului electric, E, este dat de raportul dintre tensiunea la borne V și distanța între electrozi, l:

$$E = \frac{V}{l} \tag{2.4}$$

Cele două expresii ale câmpului electric conduc la egalitatea :

$$\frac{V}{l} = \frac{i}{\lambda} \tag{2.5}$$

Introducând în locul densității de curent i, intensitatea curentului I ($I = i \cdot s$), expresia devine:

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{\lambda s} \quad \text{sau} \quad V = \frac{l}{\lambda s} \cdot I \tag{2.6}$$

Comparând cu legea lui Ohm, raportul l/λ este rezistența electrică a soluției de electrolit, R:

$$R = \frac{l}{\lambda s} \tag{2.7}$$

care comparată cu rezistența electrică a unui conductor metalic, $R = \rho \frac{l}{s}$, rezultă: $\rho = \frac{1}{\lambda}$ sau $\lambda = \frac{1}{\rho}$, ρ - rezistivitatea.

Mărimea, λ, se numește conductibilitate specifică sau conductivitatea soluției de electrolit și este o constantă la temperatură și concentrație dată a electrolitului.

Tabel 2.1

Conductivitățile unor metale, electroliți si neelectroliți..

Conductorul	Tip de conductor	Conductivitate (Ω^{-1} cm^{-1})	Temperatură (° C)
Fier	metalic	$1{,}1.10^{5}$	0
Plumb	metalic	$4{,}9.10^{5}$	0
Cupru	metalic	$5{,}8.10^{5}$	20
KCl sol. 0,1 N	ionic	$1{,}3.10^{-2}$	25
H_2SO_4 sol. 4 M	ionic	$7{,}5.10^{-1}$	18
Apă	neelectrolit	$3{,}84.10^{-8}$	18
Xilen	neelectrolit	1.10^{-10}	25

Datele prezentate în tabelul 2.1 arată că soluțiile de electroliți au conductibilitățile specifice mai mici decât la metale și mult mai mari față de neelectroliți.

Din expresia de mai sus, scrisă sub o altă formă, rezultă:

$$\lambda = \frac{1}{R}\frac{1}{s} \qquad (2.8)$$

adică, conductivitatea este conductibilitatea unei coloane de soluție electrolitică cu lungimea de 1 cm și secțiunea 1 cm^2 .

Modul în care depinde conductivitatea de alte mărimi care caracterizează conductorul electrolitic îl putem obține prin a imagina în soluția de electrolit un element de volum cu secțiunea un pătrat cu latura de 1 cm în compartimentul mijlociu al celulei de electroliză traversată de un curent. Se mai precizează că acest element de volum cu soluție de electrolit se află într-un câmp electric și că rămân nemodificate concentrațiile ionilor față de situația inițială când prin soluție nu trecea curent. Notăm cu C_- și C_+ concentrațiile cationilor și anionilor, exprimate în ioni·gram/cm^3, z. și z_+ valența lor și cu u. și u_+ mobilitățile lor, iar gradientul de potențial în care se află cubul de electrolit este 1V/cm.

În aceste condiții ionii se vor deplasa sub influența câmpului electric cu viteze egale cu mobilitățile lor. Considerăm două suprafețe S_1 și S_2 care se găsesc de o parte și de alta a unei suprafețe S, la distanțe egale cu u_+ și respectiv u. (Figura 2.3).

Fig. 2.3: *Planul median străbătut de fluxul de ioni pozitivi și negativi.*

În aceste condiții, în unitatea de timp, prin suprafața S vor trece spre catod toți cationii existenți în volumul delimitat de suprafețele S_1 și S iar în sens invers, spre anod, toți anionii cuprinși în volumul delimitat de suprafețele S_2 și S. Cum suprafața este 1 cm^2 rezultă că numărul cationilor care trec în unitatea de timp prin suprafața S este $u_+ \cdot 1 \cdot c_+ \cdot N$, unde N este numărul lui Avogadro, iar numărul anionilor care străbat aceeași suprafață dar în sens invers este $u_- \cdot 1 \cdot c_- \cdot N$. Fiecare din acești ioni au sarcina $z_+ \cdot e$ și respectiv $z_- \cdot e$. Rezultă că numărul de sarcini care străbat suprafața S = 1 cm^2 în unitatea de timp este:

$$z_+ \cdot c_- \cdot N \cdot e \cdot u_- + z_- \cdot c_- \cdot N \cdot e \cdot u_- \qquad (2.9)$$

Fiecare termen al acestei sume reprezintă densitatea de curent, i_+, respectiv i_-.

Sensul convențional al curentului este dat de sensul câmpului electric (sensul descreşterii potențialului), adică ionii cu sarcina pozitivă se deplasează în sensul câmpului, pe când cei cu sarcină negativă în sens contrar. Acest lucru este echivalent cu doi curenți parțiali în acelaşi sens, adică deplasarea unei sarcini negative în sens contrar sensului câmpului, este echivalent cu deplasarea unei sarcini pozitive în acelaşi sens cu sensul câmpului:

$$i_+ + i_- = i$$

sau :

$$i = z_+ \cdot c_+ \cdot N \cdot e \cdot u_+ + z_- \cdot c_- \cdot N \cdot e \cdot u_- \qquad (2.10)$$

cum $N \cdot e = F$, expresia devine:

$$i = F \cdot (z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ + z_- \cdot c_- \cdot u_-) \qquad (2.11)$$

Dacă ne referim la o unitate de volum de electrolit cu latura 1 cm şi diferența de potențial aplicată între cele două fețe opuse ale cubului este 1V se obține, conform legii lui Ohm, $I = \frac{l}{\rho}$, (V = S = l = 1) adică intensitatea curentului ce străbate conductorul ionic este "numeric" egală cu inversul rezistivității, adică cu conductivitatea (λ). În acest caz expresia de mai sus poate fi scrisă sub forma:

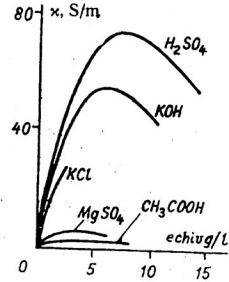
$$I = \frac{l}{\rho} = \lambda = F \cdot (z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ + z_- \cdot c_- \cdot u_-) \qquad (2.12)$$

sau pentru cazul general cu mai multe specii de ioni:

$$I = \lambda = F \sum c_i z_i u_i \qquad (2.13)$$

Cum F, z_-, z_+, pentru un electrolit sunt constante, conductivitatea va depinde de concentrația ionilor şi de toți factorii de care depinde mobilitatea ionilor: temperatură, presiune, natura solventului, etc. În figura 2.4 se observă dependența conductivității de concentrație.

Fig. 2.4: ***Dependența conductivității de***



concentrație în soluții apoase de electroliți.

Se observă că în soluții apoase dar și la majoritatea soluțiilor neapoase conductivitatea la început crește cu concentrația, se atinge un maxim, după care începe să scadă cu creșterea concentrației.

Poziția maximului este dependentă de temperatură și de natura electrolitului.

Se mai constată că în unele cazuri (KOH, H_2SO_4, KCl) creșterea conductivității cu concentrația este bruscă, pe când în cazul altor electroliți (CH_3COOH, $MgSO_4$) creșterea este foarte puțin sesizabilă.

Apariția maximelor la electroliți tari se explică astfel: în domeniul concentrațiilor foarte mici viteza ionilor este practic independentă de concentrație și deci conductivitatea crește direct proporțional cu numărul de ioni din unitatea de volum. Scăderea conductivității după atingerea maximului se datorează fie regresiei disocierii electrolitului, fie creșterii interacțiunilor dintre ioni (sau ambele). Primul efect este preponderent la electroliții slabi, al doilea la electroliții tari. Pentru electroliții cu solubilitate limitată se ajunge la saturație înainte de a atinge maximul.

Influența temperaturii asupra conductivității se traduce prin influența asupra mobilității ionilor. Cu creșterea temperaturii mobilitatea crește, deci va crește și conductivitatea. Pe intervale mici de temperatură se poate folosi relația:

$$\lambda_t = \lambda_{t,0} \cdot \left[1 + \alpha(t - t_0) - \beta(t - t_0)^2\right] \qquad (2.14)$$

unde: $\alpha > 0$, este un coeficient empiric dependent de electrolit;

β, este tot un coeficient empiric.

În tabelul următor se dau valorile coeficienților α și β pentru electroliți în intervalul de temperatură 0° și 30° C.

Tabel 2.2

Valorile coeficientilor α si β in intervalul de temperatura 0 – 30 °C

Electrolit	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$	Electrolit	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
NaCl	226	84	$CaCl_2$	242	110
KCl	217	67	HCl	164	-15
Na_2SO_4	233	97	HNO_3	163	-16
Na_2CO_3	261	151	H_2SO_4	165	-1
$NaNO_3$	220	75	KOH	190	32
KNO_3	210	62	$Na(CH_3COO)$	216	67

Influența presiunii asupra conductivității este neglijabilă la valori mici ale presiuni, ea manifestându-se numai la valori mari.

Dependența conductivității de concentrație are aplicabilitate în chimia analitică la determinarea concentrației soluțiilor de electrolit prin metoda titrării conductometrice. Cu ajutorul curbelor λ - V (volum de titrant) se obțin punctele de echivalență care servesc la calcularea concentrației electrolitului. Metoda poate fi aplicată numai în cazul când produsul de reacție este o substanță puțin disociată, o combinație complexă sau un precipitat.

Înaintea punctului de echivalență, conductivitatea poate să descrească (titrarea acizilor și bazelor tari fig.2.5, 1 si 2), să rămână neschimbată, sau să se schimbe puțin (titrări de complexare și de precipitare fig.2.5, 3) sau poate să crească (titrarea acizilor slabi și bazelor slabe fig.2.5, 4). După punctul de echivalență, în general, conductivitatea crește sau rămâne constantă. Sunt cu totul speciale cazurile când după punctul de echivalență conductibilitatea scade (fig.2.5, 50.

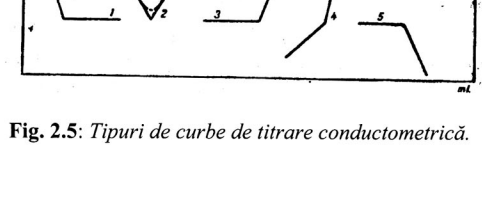


Fig. 2.5: *Tipuri de curbe de titrare conductometrică.*

2.3. Conductibilitatea molară şi echivalentă

Pentru a putea face o comparaţie între diferiţi electroliţi din punct de vedere al conductibilăţii, se introduc unele mărimi caracteristice care se referă la aceleaşi cantităţi de electrolit. Astfel de mărimi sunt: conductibilitatea molară şi conductibilitatea echivalentă.

Conductibilitatea molară se defineşte prin conductibilitatea unui mol gram din electrolitul respectiv, care se găseşte în soluţie, între doi electrozi paraleli, la o distanţă între ei de 1 cm, iar suprafaţa lor este aşa de mare, încât să cuprindă tot volumul de soluţie în care este dizolvat molul de electrolit respectiv.

De exemplu pentru o soluţie de concentraţie 1M, electrozii ar trebui să aibă suprafaţa de 10^3 cm^2, volumul delimitat de ei fiind 10^3 cm^3. Expresia care defineşte conductibilitatea molară este:

$$\mu = \frac{\lambda}{c} = \lambda V \qquad (2.15)$$

unde: μ este conductibilitatea molară;

c este concentraţia molară;

V este volumul în cm^3 care conţine 1 mol de electrolit.

Conductibilităţile molare ale unor săruri de diverse tipuri nu pot fi comparate, deoarece ionii nu transportă aceeaşi sarcină în toate cazurile, ci numai în cazul când electroliţii dizolvaţi conţin ioni cu acelaşi tip de sarcină.

Din această cauză, este mai potrivit să se compare conductibilităţile corespuzătoare unor cantităţi echivalente de sarcină. Obţinerea unei astfel de conductibilităţi, numită conductibilitate echivalentă se obţine raportând conductibilitatea molară la sarcina ionului, z.

$$\Lambda = \frac{\mu}{z} = \frac{\lambda}{zc} = \frac{\lambda}{z} V \qquad (2.16)$$

unde: Λ este condcutibilitate echivalentă.

Tabel 2.3.

Conductibilităţile molare ale unor soluţii de electrolit la 25°C ; c = 10^{-2}M

Electrolit	$\Omega^{-1} \cdot cm^2$
KCl	141,3
NaCl	118,51
$MgCl_2$	229,2
Na_2SO_4	224,8

Tabel 2.4.

Conductibilitățile echivalente, Λ, [$\Omega^{-1} \cdot cm^2$] ale unor soluții de electroliți, la trei concentrații și două temperaturi diferite.

Electrolitul	Concentrație					
	10^{-3} M		10^{-2}M		10^{-1}M	
	18° C	25° C	18° C	25° C	18° C	25° C
HCl	377	421,3	370	412	351	392,3
HNO_3	375	-	360	-	301	-
H_2SO_4	361	-	309	-	233	-
CH_3COOH	41	-	14,3	-	4,6	5,2
$LiNO_3$	92,9	-	88,6	-	79,2	-
Li_2SO_4	96,4	-	86,8	-	68,2	-
NaOH	208	244,7	200	283,3	183,3	-
NaCl	106,5	123,7	101,9	118,5	92	111
$NaNO_3$	102,8	-	98,2	-	87,2	-
KNO_3	123,7	141,8	118,2	132,8	104,8	120,4
NH_4OH	28	-	9,6	-	3,3	-
$MgCl_2$	106,3	124,1	98,1	114,5	83,4	97,1
$MgSO_4$	99,8	-	76,2	-	49,7	-
$CaCl_2$	111,9	130,3	103,4	120,3	88,2	108,4
$CaSO_4$	104,3	-	77	-	-	-

Se observă din tabel că la majoritatea electoliților, conductibilitatea echivalentă se situează în jurul valorii (100 ± 25) $ohm^{-1}cm^2$. În același timp se mai constată, așa cum reiese și din tabelul 2.4. și figura 2.7, că, Λ variază cu concentrația, crește cu scăderea concentrației, pe când în figura 2.6 dependența conductibilității echivalente este reprezentată în funcție de inversul concentrației soluției, la 18^0 C.

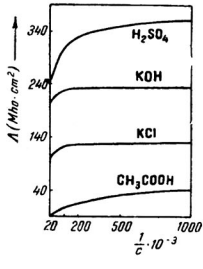


Fig. 2.6: *Variația conductibilității echivalente cu diluția la 18 ^0C*

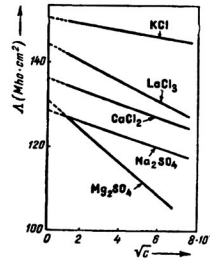


Fig. 2.7: *Conductibilitatea echivalentă variază liniar cu* $\sqrt{c}$.

Tabel 2.5

Variația conductibilității echivalente cu concentrația soluției de KCl (25°C)

Concentrația mol/l	$ohm^{-1}cm^2$
1.10^{-3}	146.9
5.10^{3}	143,5
1.10^{-2}	141,2
2.10^{-2}	138,2
5.10^{-2}	133,3
1.10^{-1}	128,9

Variația conductibilității echivalente cu concentrația tinde către o valoare maximă la diluție infinită. Această valoare maximă limită Λ_0 a conductibilității echivalente poate constitui o bază de comparație a capacității electroconductoare a diferiților electroliți. Experimental valorile cond obțin prin extrapolarea curbelor Λ în funcție de $\sqrt{c}$ (figura 2.7). uctibilităților echivalente limită (Λ_0) se

Variația liniară a conductibilității echivalente cu $\sqrt{c}$, la electroliți tari conduce la expresia:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \qquad (2.17)$$

cunoscută sub numele de legea lui Kohlrausch, dedusă empiric.

Tabel 2.6

Conductibilitatea echivalentă limită ionică în soluții apoase la 25°C.

Cationi					
ioni	**25°C**	**ioni**	**25°C**	**ioni**	**25°C**
H^+	349,8	NH_4^+	73,4	$1/2Ni^{2+}$	54
Li^+	38,69	Ag^+	61,92	$1/3Al^{3+}$	63
Na^+	50,11	Tl^+	74,7	$1/3Fe^{3+}$	68
K^+	73,50	$1/2Mn^{2+}$	53,5	$1/3Cr^{3+}$	67
Rb^+	77,8	$1/2Fe^{2+}$	53,5	$1/3La^{3+}$	69,8
Cs^+	77,3	$1/2Co^{2+}$	55	$1/3Co(NH_3)_6^{3+}$	99,2
Anioni					
ioni	**25°C**	**ioni**	**25°C**	**ioni**	**25°C**
OH^-	197,6	I^-	76,97	$1/2CrO_4^{2-}$	83
F^-	55,4	CN^-	82	$1/2MoO_4^{2-}$	74,5
Cl^-	76,34	$1/3PO_4^{3-}$	92,8	$1/3Fe(CN)_6^{3-}$	99,1
Br^-	78,14	$1/2SeO_4^{2-}$	80	$1/4Fe(CN)_6^{4-}$	111

Se constată că dacă se face diferența între Λ_0 pentru unele săruri cu anion sau cation comun apare o regularitate general valabilă:

KNO_3 144,96 KF 128,92 KCl 149,87

$NaNO_3$ $\frac{121,41}{23,41}$ NaF $\frac{105,51}{23,41}$ NaCl $\frac{126,46}{23,41}$

LiCl 115,03 TiCl 151,25 NaCl 126,46

$LiNO_3$ $\frac{110,12}{4,91}$ $TiNO_3$ $\frac{146,34}{4,91}$ $NaNO_3$ $\frac{121,55}{4,91}$

Regula este valabilă indiferent dacă sărurile diferă prin cationi sau anioni. Din această regulă putem admite că Λ_0 a unei soluții se poate exprima ca sumă a doi termeni, unul corespunzător cationului și altul anionului:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-} \qquad (2.18)$$

Această regulă se mai numește și ***legea migrării independente a ionilor*** sau ***legea lui Kohlrausch.***

Această lege este ușor de înțeles dacă presupunem că într-o soluție foarte diluată contribuțiile ionilor la densitatea totală de curent

constau în adunarea lor, ca şi cum ionii ar migra independent, neinfluenţându-se reciproc:

$$i = i_+ + i_- \qquad (2.19)$$

cum: $i = \lambda \cdot E$

iar E (câmpul electric) este o mărime vectorială, rezultă că şi i este o mărime vectorială.

$$\vec{i} = \vec{i}_+ + \vec{i}_- \qquad (2.20)$$

Fluxurile de ioni pozitivi într-un sens dau naştere la componenta i_+ iar cel de ioni negativi în sens contrar corespunde componentei i_-. Sensul curentului electric este prin convenţie cel al scurgerii sarcinilor pozitive sau sensul contrar al scurgerii sarcinilor negative. Din această convenţie rezultă că fluxul de ioni pozitivi corespunde unui curent orientat către electrodul încărcat negativ (i_+), iar cel al ionilor negativi corespunde densităţii de curent i_- orientată în acelaşi sens cu cel dat de ionii pozitivi.

Combinând expresiile rezultă:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (2.21)$$

dacă notăm: $\lambda_+ = \frac{\vec{i}_+}{\vec{E}}$ şi $\lambda_- = \frac{\vec{i}_-}{\vec{E}}$

atunci: $\frac{i}{\lambda} = E$ şi $\vec{i} = \vec{i}_- + \vec{i}_-$

Ţinînd cont de conductibilitatea echivalentă şi de situaţia când soluţia este diluată infinit, rezultă legea migraţiei independente a lui Kohlrausch: $\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}$, care spune că pentru o soluţie de electrolit la diluţie infinită, conductibilitatea echivalentă este egală cu suma conductibilităţilor echivalente ale ionilor constitutivi, în aceleaşi condiţii de diluţie.

2.4 Deducerea legii migraţiei independente

S-a constatat că în prezenţa unui câmp electric exterior aplicat unei soluţii de electrolit, ionii vor căpăta o mişcare ordonată, orientată.

Considerăm un element de volum cu secţiunea de 1 cm^2 care are un plan P, paralel cu electrozii celulei şi situat la distanţă egală cu cele două viteze de deplasare a cationilor, v_+ , şi anionilor, v_-, faţă de cei doi electrozi.

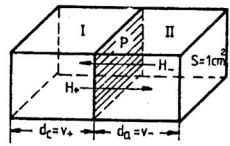


Fig. 2.8: *Planul median străbătut de fluxul ionilor pozitivi şi fluxul ionilor negativi.*

Rezultă că în timp de 1 secundă, prin planul P, vor trece în cele două sensuri toţi ionii existenţi în cele două zone I şi II ale elementului de volum.

Notând cu c_+ concentraţia ionilor pozitivi şi cu c_- a celor negativi, fluxurile ionice H_+ şi H_- corespunzătoare sunt:

$$H_+ = c_+ \cdot v_+ \qquad (2.22)$$

$$H_- = c_- \cdot v_- \qquad (2.23)$$

iar densităţile de curent respective devin :

$$i_+ = z_+ Fc_+ v_+ \qquad (2.24)$$

$$i_- = z_- Fc_- v_- \qquad (2.25)$$

densitatea de curent totală va fi :

$$i = i_+ + i_- = z_+ Fc_+ v_+ + z_- Fc_- v_- \qquad (2.26)$$

dacă electrolitul dizolvat este de tipul $z_- = z_+ = z$, rezultă că şi $c_- = c_+ = c$, iar

$$i = zFc(v_+ + v_-) \qquad (2.27)$$

Cum mobilitatea electrochimică, u, a unui ion este dată de raportul dintre viteză şi câmp electric (u = v/E) expresia de mai sus devine:

$$i = zFcE(u_+ + u_-) \qquad (2.28)$$

cum $\frac{i}{E} = \lambda$, putem deduce expresia care face legătura între conductivitate şi mobilitatea ionilor:

$$\frac{i}{E} = \lambda = zFc(u_+ + u_-), \qquad (2.29)$$

Această expresie demonstrează că spre deosebire de metale, în cazul soluţiilor de electroliţi conductivitatea depinde de concentraţie.

Din expresia rezultată se poate deduce atât conductibilitatea molară cât şi cea echivalentă.

$$\mu = \frac{\lambda}{c} = zF(u_+ + u_-); \qquad (2.30)$$

respectiv:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{zc} = \frac{\mu}{z} = F(u_+ + u_-); \qquad (2.31)$$

Cele două expresii arată că atât conductibilitatea molară μ cât şi cea echivalentă Λ nu depind de concentraţia electrolitului, cu condiţia ca şi mobilităţile ionilor u_+ şi u_- să nu depindă de concentraţie.În realitate, aşa cum se va arăta mai departe, în soluţii concentrate, mobilităţile ionilor devin dependente de interacţiunile dintre ioni, deci şi conductibilitatea echivalentă, respectiv molară vor fi dependente de concentraţie.

În soluţiile diluate infinit, interacţiunile dintre ioni practic dispar, adică valoarea conductibilităţii echivalente capătă valoare maximă şi va fi alcătuită din contribuţiile celor două specii de ioni care alcătuiesc electrolitul, $\Lambda_{0,+}$, respectiv $\Lambda_{0,-}$, adică:

$$\Lambda_0 = F(u_{0,+} + u_{0,-}) = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-} \qquad (2.32)$$

2.5 Influenţa interacţiilor dintre ioni asupra deplasării lor. Numere de transport

Tratarea conductibilităţii soluţiilor de electroliţi a fost făcută până aici fără să se ţină cont că migrarea unor specii de ioni este influenţată de celelalte specii de ioni existente în soluţia de electrolit.

În timpul transportului curentului electric de către ioni, în jurul electrozilor, unde are loc şi procesul de reducere, respectiv de oxidare, concentraţia electrolitului se modifică. Aceste modificări sunt dependente de mobilitatea anionilor şi cationilor.

Imaginar, considerăm că transportul curentului într-o soluţie de electrolit se datorează ionilor pozitivi şi negativi ale căror viteze v_+ şi v_- sunt într-un raport de 4/1. Celula în care se găseşte electrolitul o împărţim imaginar în trei compartimente: catodic, intermediar şi anodic. Iniţial în fiecare compartiment există 5 perechi de ioni figura 2.9. Prin trecerea curentului electric cationii se deplasează mai repede spre catod decât anionii spre anod. În spaţiu catodic vor fi 9 cationi şi 4 anioni iar în spaţiul anodic un cation şi 6 anioni. În compartimentul intermediar numărul ionilor nu se modifică. În fiecare compartiment catodic şi anodic apare un exces de 5 ioni pozitivi, respectiv 5 ioni negativi. Aceşti ioni în exces se vor descărca.

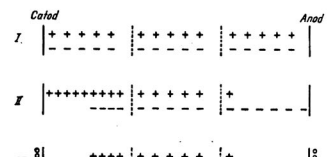


Fig. 2.9: *Schema variației de concentrație în timpul electrolizei.*

Concluziile sunt:

-suma totală de ioni care se vor descărca la ambii electrozi este proporțională cu suma vitezelor de mișcare ;

-scăderile de concentrație în spațiile catodic și anodic sunt proporționale cu vitezele (mobilitățile) anionilor respectiv cationilor;

-la cei doi electrozi nu apare surplus de sarcini pozitive sau negative.

Când anodul se oxidează (este atacabil), cationii rezultați vor neutraliza surplusul de anioni veniți prin migrare; vom avea o creștere de concentrație datorată migrării anionilor.

Luând în considerare ecuația ce caracterizează mobilitatea electrochimică:

$$u = \frac{z \cdot e}{6\pi\eta r}, \qquad (2.33)$$

constatăm că ea depinde de sarcina z, dimensiunea ionului, r, și vâscozitatea soluției η.

Rezultă că în același solvent și pentru aceeași sarcină, la concentrații și temperaturi constante, diverși ioni cu raze diferite au și mobilități specifice, datorită interacțiunilor ion-solvent care sunt specifice.

Datorită acestor diferențe între mobilitățile speciilor de ioni rezultă că și curenții transportați de cationi, i_+, și anioni, i_-, nu vor fi egali:

$$i_+ \neq i_-$$

S-a dedus că densitatea de curent corespunzătoare unei specii de ioni este:

$$i = cuzFE \qquad (2.34)$$

și considerând că în soluția de electrolit sarcina cationului este egală cu cea a anionului ($z_+ = z_- = z$), concentrația $c = c_+ = c_-$ pentru un câmp E = 1 volt/cm rezultă că $i_+ \neq i_-$ deoarece și $u_+ \neq u_-$.

Pentru exprimarea cantitativă a transportului de curent de către fiecare specie de ioni s-a introdus noțiunea de **număr de transport** t_+ și t_- ca fiind fracțiunile de curent i_+ respectiv i_- din curentul total i , transportată de o specie de ioni:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} \quad ; \quad t_- = \frac{i_-}{i}$$

cum : $i = i_+ + i_- = zFEc(u_+ + u_-)$, (2.35)

numerele de transport mai pot fi exprimate:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad ; \quad 2.35 \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (2.36)$$

Suma tuturor curenților parțiali este curentul total i:

$$i = \sum i_j .$$

Rezultă că:

$$\sum t_j = \frac{\sum i_j}{i} = 1 .$$

Pentru o soluție 0,1 N HCl la 25°C cu mobilitățile electrochimice:

$u_{H^+} = 3{,}37 \cdot 10^{-3} cm^2 s^{-1} v^{-1}$ și $u_{Cl^-} = 6{,}84 \cdot 10^{-4} cm^2 s^{-1} v^{-1}$, numerele de transport vor fi: $t_{H^+} = 0{,}83$ și $t_{Cl^-} = 0{,}17$.

Prin comparație, se observă că ionii de hidrogen transportă o mare parte din curentul total (peste 80%), deși ambele specii de ioni se află în același raport în soluție.

În cazul în care soluția conține doi sau mai mulți electroliți, la calcularea numerelor de transport se iau în considerare și concentrațiile. De exemplu, pentru o soluție care conține 10^{-4}N HCl și 1N LiCl, numerele de transport sunt:

$$t_{H^+} = \frac{u_{H^+} c_{H^+}}{u_{H^+} c_{H^+} + u_{Li^+} c_{Li^+} + u_{Cl^-} c_{Cl^-}}$$

$$t_{Li^+} = \frac{u_{Li^+} c_{Li^+}}{u_{H^+} c_{H^+} + u_{Li^+} c_{Li^+} + u_{Cl^-} c_{Cl^-}}$$

$$t_{Cl^-} = \frac{u_{Cl^-} c_{Cl^-}}{u_{H^+} c_{H^+} + u_{Li^+} c_{Li^+} + u_{Cl^-} c_{Cl^-}}$$

Proporția de participare la transport a ionilor de hidrogen față de cei de litiu se obține prin raportul:

$$\frac{t_{H^+}}{t_{Li^+}} = \frac{u_{H^+} \cdot c_{H^+}}{u_{Li^+} \cdot c_{Li^+}} = \frac{3{,}37 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4}}{3{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 1} \approx 1 \cdot 10^{-3}$$

adică ionul de hidrogen transportă aproximativ a mia parte din cantitatea transportată de ionii de litiu, cu toate că mobilitatea lor este de10 ori mai mare. Această participare redusă se datorează concentrației mici în raport cu cea a ionilor de litiu. Putem spune că participarea unei specii de ioni la transportul curentului electric este dependentă de concentrația celorlalte specii de ioni existente în soluție. Numerele de transport ale speciilor aflate în concentrație mică sunt foarte mici, practic ionii respectivi nu participă la transportul curentului, el fiind transportat de electroliții aflați în concentrații mai mari.

2.6 Teoria Debye-Huckel-Onsager asupra conductibilității soluțiilor de electrolit

În discuțiile purtate asupra migrării ionilor prin soluția de electrolit nu s-a ținut cont de interacțiile ion-ion și ion-solvent care determină apariția norului ionic în jurul ionului central. Tratarea trebuie făcută ca un tot unitar, deoarece atmosfera ionică însoțește ionul central în toate deplasările sale prin soluția de electrolit.

Cu ajutorul legii lui Kohlrausch s-a văzut dependența de concentrație a conductibilității echivalente care mai poate fi exprimată și cu ajutorul mobilităților u_+ și u. (2.31):

$$\Lambda = F\,(u_+ + u_-)$$

ceea ce înseamnă că și conductibilitatea echivalentă limită Λ_0 poate fi exprimată printr-o expresie asemănătoare:

$$\Lambda_0 = F\,(u_{0,+} + u_{0,-}) \qquad (2.37)$$

Aceste expresii combinate, prin inlocuire in 2.17, conduc la:

$$u_+ + u_- = \left(u_{0,+} + u_{0,-}\right) - \frac{A}{2F}\left(\sqrt{c_+} + \sqrt{c_-}\right) \qquad (2.38)$$

dacă electrolitul este de tipul: uni-univalent, bi-bivalent, adică $z_+ = z_-$.

Din expresia respectivă putem desprinde contribuția ionilor de același semn:

$$u_+ = u_{0,+} - B\sqrt{c_+} \quad \text{și} \quad u_- = u_{0,-} - B\sqrt{c_-}$$

unde: B = A/2F.

Acestea sunt ecuații care exprimă empiric efectul concentrației asupra mobilităților electrochimice. În realitate, nu se ține cont de interacțiile ion-ion care sunt cu atât mai mari cu cât concentrația crește. Din această cauză, pentru a deduce dependența conductibilității de concentrație, trebuie studiate efectele

interacțiilor ion-atmosferă ionică asupra deplasării ionului prin soluție.

2.6.1 Efectul câmpului de relaxare

Atâta timp cât nu intervine o forță exterioară care să determine deplasarea ionului central în raport cu moleculele solventului, conform teoriei lui Debye și Huckel atmosfera ionică rămâne sferică. Prin aplicarea unui câmp electric, simetria sferică a atmosferei ionice se distruge datorită deplasării ionului central pe o direcție privilegiată în spațiu (direcția de deplasare a fluxului ionic). Simetria inițială s-ar reface dacă ionii și moleculele de apă din atmosfera ionică s-ar regrupa instantaneu. Acest lucru ar fi posibil dacă deplasările pentru refacerea norului sferic nu ar avea rezistență de frecare. Refacerea simetriei sferice are loc cu o viteză finită (circa 10^{-6} s în soluție diluată).

Din această cauză se constată o rămânere în urmă a norului ionic; la o oarecare distanță de ionul central, norul se destramă datorită agitației termice care nu mai este contracarată de câmpul electrostatic al ionului central. În frontul de mișcare a ionului central norul se reface mereu. În acest fel norul ionic are o formă ovoidă (figura 2.10) unde centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu acela al sarcinilor negative. Din această cauză va apare un câmp electrostatic între ionul central și norul ionic care se relaxează (se destramă) în urma ionului central în mișcare. În același timp norul ionic continuă să se refacă în fața ionului în mișcare. Acest câmp electrostatic se mai numește și **câmp de relaxare**. Orientarea câmpului este pe direcția de deplasare a ionului dar în sens invers.

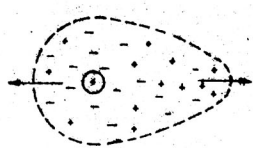


Fig.2.10: *Migratia ionului central si a atmosferei ionice su actiunea unui camp electric*

Efectul acestui câmp de relaxare asupra ionului este de frânare a mișcării lui.

2.6.2 Efectul electroforetic

Câmpul electric aplicat acţionează şi asupra atmosferei ionice (norului ionic), care are sarcină opusă ionului central, adică va deplasa norul ionic (atmosfera ionică) împreună cu moleculele de solvent (apă) în sens invers deplasării ionului central. În această deplasare a norului ionic se vor antrena şi ansamblul de molecule de solvent (apă) şi chiar ionul central ceea ce va produce asupra ionului central un alt efect de frânare (întârziere) numit **efect electroforetic.**

Se constată că prin creşterea concentraţiei electrolitului apare atât o creştere a câmpului de relaxare cât şi a efectului electroforetic.

Ţinând cont de aceste două efecte de frânare, la deplasarea unui ion prin soluţia de electrolit sub influenţa unui câmp electric exterior forţa rezultantă va fi:

$$F = F_0 - (F_r + F_e) \tag{2.39}$$

unde: F_0 – forţa electrică datorată câmpului electric aplicat;
F_r – forţa datorată câmpului de relaxare;
F_e – forţa datorată efectului electroforetic.
Corespunzător, şi viteza reală de deplasare va fi:

$$v = v_0 - (v_r + v_e) \tag{2.40}$$

unde: v_o – viteza ionului în condiţii ideale;
v_r – viteza de relaxare;
v_e – viteza electroforetică.

Dacă se neglijează forma asimetrică a norului ionic şi considerăm că ionul central este antrenat în deplasarea norului ionic, viteza electroforetică (v_e) se calculează în regim staţionar din forţa electrostatică ze_0E / 300 care acţionează asupra norului şi echilibrată de forţa electrostatică:

$$\frac{ze_0E}{300} = 6\pi\eta\chi^{-1}v_e \tag{2.41}$$

de unde $$v_e = \frac{ze_0}{6\pi\eta\chi^{-1}}\frac{E}{300} \tag{2.42}$$

Determinarea forţei de relaxare F_r a fost dedusa de Onsager:

$$F_r = \frac{ze_0^2\chi}{6DkT}\frac{E}{300}\omega \tag{2.43}$$

unde $\omega = |z_+ z_-| \frac{2q}{1+\sqrt{q}}$ iar $q = \frac{|z_+ z_-|}{z_- + |z_-|} \cdot \frac{\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}}{z_+ \Lambda_{0,+} + |z_-| \Lambda_{0,-}}$ (2.44)

În cazul unui electrolit uni-univalent:

$$q=1/2 \text{ şi } \omega = \frac{z^2}{1+\frac{1}{\sqrt{2}}}$$

Se ştie că: $v_r = u_{0,abs} + F_r$

unde: $u_{o,abs}$ este mobilitatea absolută în câmp electric aplicat.

După înlocuirea forţei F_R, rezultă:

$$v_r = u_{o,abs} \frac{ze_0^2 \chi}{6DkT} \frac{E}{300} \omega \qquad (2.45)$$

şi introducând valoarea mobilităţii electrochimice absolute:

$$u_{0,abs} = \frac{300u_0}{ze_0} \qquad (2.46)$$

valoarea vitezei de relaxare devine:

$$v_r = \frac{u_0 e_o^2 \chi}{6DkT} E \qquad (2.47)$$

u_o este mobilitatea electrochimică în absenţa celor două efecte.

Înlocuind expresiile celor două viteze în ecuaţia vitezei de deplasare, rezultă:

$$u = u_0 - \left(\frac{ze_0}{6\pi\eta} + \frac{300u_0 e_0^2 \omega}{6DkT} \right) \frac{\chi}{300} E \qquad (2.48)$$

care, prin împărţirea cu E, conduce la expresia mobilităţii electrochimice:

$$u = u_0 - \left(\frac{ze_0}{6\pi\eta} + \frac{300u_0 e_0^2 \omega}{6DkT} \right) \frac{\chi}{300} \qquad (2.49)$$

Se observă că mobilitatea electrochimică u depinde de concentraţie prin intermediul parametrului χ. Cum parametrul χ depinde direct proporţional de $c^{1/2}$, atunci când concentraţia tinde spre zero (diluţie infinită) $\chi \rightarrow 0$, adică: $\lim u_{c \rightarrow 0} = u_0$ - mobilitate electrochimică la diluţie infinită.

Expresia de mai sus, scrisă pentru specii ionice (cationi şi anioni) conduce la ecuaţiile corespunzătoare mobilităţilor electrochimice u_+ şi respectiv u_-, cu ajutorul cărora se regăseşte pe cale teoretică ecuaţia empirică a lui Kohlrausch.

De exemplu, pentru un electrolit unde : $z_+ = z_- = z$ şi $z_+ + z_- = 2z$ se obţine ecuaţia Debye-Huckel-Onsager.

$$\Lambda = F(u_+ + u_-) = F(u_{0,+} + u_{0,-}) - \left[\frac{ze_0F\chi}{900\pi\eta} + \frac{e_0^2\chi\omega}{6DkT}(u_{0,+} + u_{0,-})\right] \quad (2.50)$$

Comparând cu legea migraţiei independente a ionilor:

$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}$

rezultă: $\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\sqrt{c})$ (2.51)

sau $\Lambda = \Lambda_0 - \text{const}\sqrt{c}$ (2.52)

unde: $A = \frac{ze_0F}{900\pi\eta}\left(\frac{\pi z^2 e_0^2 N}{125DkT}\right)^{1/2}$

$$B = \frac{e_0^2\omega}{6DkT}\left(\frac{\pi z e_0 N}{125DkT}\right)^{1/2}$$

$$\chi = \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 c}{DkT}\right)^{1/2}\left(\frac{N}{1000}\right)^{1/2} \quad (2.53)$$

Expresia de mai sus se numeşte ecuaţia Debye-Huckel-Onsager.

Cu ajutorul acestei ecuaţii se găsesc valori concordante cu cele experimentale în domeniul concentraţiilor mai mici decât 10^{-3} N (figura 2.11).

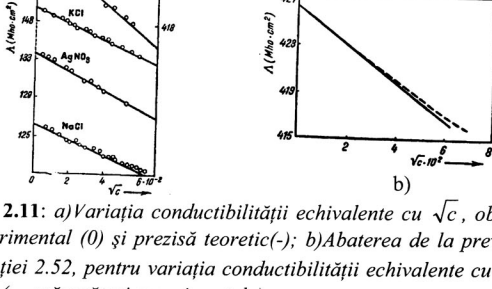


Fig. 2.11: *a)Variaţia conductibilităţii echivalente cu $\sqrt{c}$, observată experimental (0) şi prezisă teoretic(-); b)Abaterea de la prevederile ecuaţiei 2.52, pentru variaţia conductibilităţii echivalente cu $\sqrt{c}$, la HCl (--- măsurători experimentale).*

Tabel 2.7

Comparații între valorile experimentale și cele teoretice ale constantei din expresia D.H.O , în soluție apoasă la 25°C.

Electrolitul	Constanta	
	experimentală	calculată
$Bo(NO_3)_2$	160,7	150,5
$MgCl_2$	144,1	145,6
K_2SO_4	140,3	159,5
KBr	87,9	80,2
$NaNO_3$	82,4	74,3
LiCl	81,1	72,7
$CoCl_2$	76,0	80,5

2.7 Difuzia ionilor în soluții de electroliți

Atunci când într-o soluție de electrolit apare un gradient de concentrație, dc/dx, deplasarea ionilor din zona mai concentrată către cea diluată se numește difuzie. Acest fenomen poate apare atât în regim staționar cât și în cel nestaționar.

2.7.1 Difuzia ionilor în regim staționar

Considerăm o celulă (figura 2.12) în care apare un gradient de concentrație. Direcția x este cea după care apare variația de concentrație, iar z și y direcții după care concentrația electrolitului rămâne constantă.

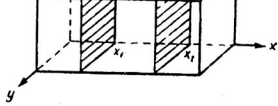


Fig. 2.12: *Suprafețe de egală concentrație.*

Dacă soluția este diluată, potențialul chimic μ, al speciei ionice, i, se exprimă în funcție de concentrația, c, astfel:

$\mu = \mu_0 + RT\ln c$

Cum concentrația speciei ionice, i, variază după direcția x, înseamnă că potențialul chimic este variabil după aceeași direcție.

Dacă admitem că se transferă 1 mol de ioni de la concentrația c_1, aflată la distanța x_1, la o concentrație c_2 aflată la distanța x_2, variația potențialului chimic, $\Delta\mu$, va fi: $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT\ln c_2/c_1$.

Cum transferul are loc dintr-o zonă cu potențial chimic mai mare (concentrație mai mare) într-o zonă cu potențial chimic mai mic (concentrație mai mică), rezultă un gradient negativ al potențialului chimic, care va da naștere la o forță, numită forță de difuzie, F_D:

$$F_D = -\frac{d\mu}{dx} \tag{2.54}$$

Această forță produce un flux de difuzie, H_D, care este numărul de moli de specie i care străbat unitatea de suprafață normală la flux în unitatea de timp. Dacă forța de difuzie, F_D, este suficient de mică, se poate scrie proporționalitatea între H_D și F_D:

$$H_D = AF_D \tag{2.55}$$

A – constantă de proporționalitate.

Considerând, c, moli/l, concentrația electrolitului care difuzează, fluxul de difuzie este:

$$H_D = -Ac\frac{d\mu}{dx} \tag{2.56}$$

sau, ținând cont de expresia potențialului chimic:

$$d\mu = RTd\ln c = RT\frac{dc}{c} \tag{2.57}$$

iar ecuația fluxului de difuzie, devine:

$$H_D = -Ac\frac{RT}{c}\frac{dc}{dx} = -ART\frac{dc}{dx} = -D\frac{dc}{dx} \tag{2.58}$$

unde: D = ART este constanta sau coeficient de difuzie.

Pentru o temperatură dată, coeficientul de difuzie, D, este o constantă pentru soluții diluate. În soluții reale, coeficientul de difuzie variază cu concentrația datorită factorului de activitate.

Expresia care ne arată dependența între fluxul de difuzie și gradientul de concentrație se numește legea întâi a lui Fick elaborată empiric în 1855.

Tabel 2.8

Coeficienți de difuzie ai câtorva ioni în soluții apoase la 25°C.

Ionul	$10^5.D.cm^2s^{-1}$	Ionul	$10^5.D.cm^2s^{-1}$
H^+	9,34	OH^-	5,23
Li^+	1,09	Cl^-	2,03
Na^+	1,35	Br^-	2,08
K^+	1,98	CH_3COO^-	1,09
Pb^{2+}	0,98	SO_4^{2-}	1,08
Cu^{2+}	0,72	CrO_4^{2-}	1,07
Ni^{2+}	0,69	-	-

2.7.2 Difuzia ionilor în regim nestaționar

În general, un regim staționar se atinge după un anumit timp, iar difuzia depinde de acest timp. Consideram imaginar un paralelipiped (o prismă) cu înălțimea şi lățimea egale iar lungimea, dx, în care ionii intră prin planul din stânga, P_s şi ies prin planul P_d din dreapta. Notăm cu c, concentrația ionilor care intră prin planul P_s şi admitem o variație proporțională cu distanța x, concentrația ionilor care ies prin planul P_d va fi $c - \frac{dc}{dx}dx$.

Fluxul de ioni, $H_{D/S}$, la intrarea prin planul P_s şi $H_{D/d}$, la ieşirea prin planul P_d, conform legii întâi a lui Fick, se exprimă prin relațiile:

$$H_{D/s} = -D\frac{dc}{dx}; \qquad (2.59)$$

$$H_{D/d} = -D\frac{d}{dx}\left(c - \frac{dc}{dx}dx\right) \qquad (2.60)$$

sau

$$H_{D/d} = -D\frac{dc}{dx} + D\frac{d^2c}{dx^2}dx \qquad (2.61)$$

Rezultanta fluxului de ioni, H_D, care iese din elementul de volum considerat, este:

$$H_D = H_{D/d} - H_{D/s} = D\frac{d^2c}{dx^2}dx \qquad (2.62)$$

Acest flux rezultant pe unitatea de volum şi unitatea de timp, $D\frac{d^2c}{dx^2}$, este chiar variația concentrației in timp, $\frac{dc}{dt}$. Deoarece

concentrația, c, depinde atât de distanța, x, cât și de timpul, t, egalitatea de mai sus se exprimă sub forma unei derivate parțiale:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_t = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (2.63)$$

Această expresie, rezultată pentru difuzia în regim nestaționar, se cunoaște ca legea a doua a lui Fick, care este și ea folosită la rezolvarea unor procese electrochimice însoțite de difuzia ionilor.

3. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ

3.1 Potenţiale de electrod

Potenţial intern, potenţial extern, potenţial de suprafaţă.

Imersarea unui electrod metalic într-o soluţie de electrolit generează interacţiuni soldate cu modificări locale specifice atât la suprafaţa metalului (strat pasiv, oxid semiconductor, etc.) cât şi în stratul de electrolit adiacent (variaţie de concentraţii ale unor specii ionice sau neutre).

Diferenţa de potenţial dintre metal şi soluţia de electrolit în contact cu el determină adsorbţia particulelor încărcate sau neutre la suprafaţa electrodului metalic şi viteza reacţiilor de electrod.

Se ştie că potenţialul electrostatic într-un punct x, aflat în vid este travaliul necesar transportării unei sarcini unitare de la infinit până la punctul considerat, x. Dacă sarcina va traversa medii materiale de densităţi diferite, definirea potenţialului nu mai este aşa de simplă. Complicaţia se datorează proprietăţilor electrice şi chimice ale particulei purtătoare de sarcină (electron sau ion); traversarea interfeţei presupune învingerea simultană a unor forţe chimice şi electrostatice.

Noţiunea de potenţial electrochimic este de o importanţă fundamentală în studiul echilibrului la interfaţă. El poate fi definit ca suma potenţialului chimic μ, şi a energiei electrice $q\varphi$, pentru o particulă încărcată electric.

$$\mu_{el} = \mu \pm q\varphi = \mu \pm zF\varphi \qquad (3.1)$$

unde: μ_{el} – potenţial electrochimic,
$q = zF$ – sarcina electrică,
φ – diferenţa de potenţial între un punct aflat în interiorul unei faze şi un punct aflat în vid la infinit.

Energia necesară transportului unei particule încărcate din faza 1 în faza 2 este:

$$\mu_{el/1} - \mu_{el/2} = \mu_1 - \mu_2 \pm (zF\varphi_1 - zF\varphi_2) \qquad (3.2)$$

La echilibru $\mu_{el/1} = \mu_{el/2}$, adică energia (travaliul) necesară este zero. Într-un proces real de transport se determină efectul energetic global prin variaţia potenţialului electrochimic, travaliile chimic şi electrochimic au loc simultan. Separarea contribuţiilor la efectul energetic (travaliul) global este teoretic dificilă şi practic imposibilă.

Din această cauză, noțiunea de potențial, folosită fără altă precizare, este un termen ambiguu. De exemplu, contează poziția punctului x oarecare dacă se găsește în interiorul sau exteriorul fazei conductoare (electrod). Astfel, se distinge un ***potențial intern*** (Galvani), φ, care este potențialul corespunzător unui travaliu de transport a unei sarcini elementare de la infinit în vid în interiorul unei faze (metal); este așa numitul potențial electrostatic al unui metal.

Potențialul extern (Volta), ψ, este potențialul corespunzător unui travaliu de transport al unei sarcini elementare de la infinit în vid la un punct situat tot în vid dar foarte aproape de suprafața unei faze (metal), aproximativ 10^{-4}cm. Acest punct se află la o asemenea distanță de fază încât sarcina elementară adusă în acest punct să nu interacționeze cu particulele materiale ale fazei, ci numai cu încărcarea fazei. Prin urmare, potențialul extern (Volta) este dat de un exces de sarcini de un anumit semn care se găsesc la suprafața fazei. Atunci când nu există un asemenea exces, potențialul exterior (Volta) este zero.

Dacă între interiorul fazei și suprafața sa există o cădere de potențial atunci potențialul interior se deosebește de potențialul exterior. Această diferență de potențial apare atunci când la suprafața electrolitului în contact cu faza solidă (metalul) se găsesc orientați dipoli ai solventului sau dacă pe suprafața fazei solide (metal) centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative. Un asemenea potențial se numește ***potențial de suprafață*** și se notează cu χ. Rezultă că cele trei potențiale ale unei faze sunt legate prin relația:

$$\varphi = \psi + \chi \qquad (3.3)$$

3.2 Expresia termodinamică a potențialului de electrod

Cauza care determină desfășurarea unei reacții chimice este valoarea diferită a sumei potențialelor chimice a reactanților față de suma potențialelor chimice ale produșilor. Atunci când cele două sume devin egale reacția chimică ajunge la echilibru. Pentru o reacție generală:

$$aA + bB + ... \Leftrightarrow mM + nN + ... \qquad (III.1)$$

la temperatură și presiune constantă, condiția de echilibru ($\Delta G = 0$) este:

$$a\left(\mu_A^0 + RT\ln a_A\right) + b\left(\mu_B^0 + RT\ln a_B\right) + \ldots = \\ = m\left(\mu_M^0 + RT\ln a_M\right) + n\left(\mu_N^0 + RT\ln a_N\right) + \ldots \quad (3.4)$$

sau

$$m\mu_M^0 + n\mu_N^0 + \ldots - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \ldots = \\ = aRT\ln a_A + bRT\ln a_B + \ldots - mRT\ln a_M - nRT\ln a_N - \ldots = \\ = -RT\ln\frac{a_M^m a_N^n \ldots}{a_A^a a_B^b \ldots} \quad (3.5)$$

La echilibru $\Delta G = 0$ şi $\Delta G^0 = -RT\ln K$ (3.6)

Entalpia liberă va fi:

$$\Delta G = m\mu_M^0 + n\mu_N^0 + \ldots - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT\ln\frac{a_M^m a_N^n \ldots}{a_A^a a_B^b \ldots} = \quad (3.7)$$

$$= \Delta G^0 + RT\ln K$$

unde: ΔG^0 – este entalpia liberă standard,

K – constanta de echilibru a unei reacţii la temperatură şi presiune constantă.

Se ştie că expresia entalpiei libere exprimată în funcţie de energia electrică a sistemului este:

$$-\Delta G = zFE \quad (3.8)$$

unde: E- tensiunea electromotoare a sistemului,

F – numărul lui Faraday,

z – numărul de sarcini.

Ţinând cont de expresiile de mai sus, rezultă:

$$-zFE = -RT\ln K + RT\ln\frac{a_M^m a_N^n \ldots}{a_A^a a_B^b \ldots} \\ E = \frac{RT}{zF}\ln K - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_M^m a_N^n \ldots}{a_A^a a_B^b \ldots} \quad (3.9)$$

Dacă al doilea termen logaritmic este unitar, expresia devine:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K = E^0 \quad (3.10)$$

unde E^0 – tensiune electromotoare standard.

Trecând la logaritmi zecimali expresia tensiunii electromotoare devine:

$$E = E^0 + 2{,}3\frac{RT}{zF}\lg\frac{a_A^a a_B^b \ldots}{a_M^m a_N^n \ldots} \quad (3.11)$$

Această expresie este nedeterminată, nu totdeauna este posibil cu certitudine să se stabilească care sunt sunstanțele reactante și care sunt produși de reacție. Dacă nu se stabilesc condiții suplimentare, pentru același sistem electrochimic, forța electromotoare poate avea valori cu semne opuse. Din această cauză, la sistemele electrochimice trebuie separat în spațiu substanțele reactante, adică reacția generatoare de energie este împărțită în două semireacții care se desfășoară separat, în același timp, la câte un electrod. Tensiunea electromotoare a sistemului electrochimic este suma potențialelor de electrod de la cei doi electrozi, ε_1 și ε_2.

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \qquad (3.12)$$

Schimbând reacția generală prezentată, în două semireacții și considerând că la un electrod are loc semireacția:

$$aA + ... \xleftrightarrow{\pm zF} mM + ... \qquad (III.2)$$

iar la al doilea electrod cealaltă semireacție:

$$bB + ... \xleftrightarrow{\pm zF} nN + ... \qquad (III.3)$$

atunci expresia tensiunii electromotoare este:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_1^0 + 2{,}3\frac{RT}{zF}\lg\frac{a_A^a \cdots}{a_M^m \cdots} + \varepsilon_2^0 + 2{,}3\frac{RT}{zF}\lg\frac{a_B^b \cdots}{a_N^n \cdots} \qquad (3.13)$$

ε_1^0 și ε_2^0 sunt potențiale standard de electrod, iar suma lor este tensiunea electromotoare standard, E^0.

Se observă că expresia pentru potențialul de electrod este asemănătoare cu cea a tensiunii electromotoare, cu deosebirea că în expresie intervin numai activitățile substanțelor participante la reacție de la un singur electrod. Experimental se poate determina numai tensiunea electromotoare, adică suma celor două potențiale de electrod, dar nu și potențialul fiecărui electrod separat. Totuși, pentru a măsura potențialul unui electrod, s-a recurs la o convenție care constă în adoptarea unui electrod al cărui potențial să fie considerat zero și în raport cu acesta să se găsească valorile potențialelor tuturor celorlalți electrozi. Acest electrod, numit de referință s-a considerat a fi electrodul normal de hidrogen al cărui potențial standard a fost considerat egal cu zero la toate temperaturile.

3.3 Teoria osmotică a potențialului de electrod

Prima teorie calitativă elaborată asupra potențialului de electrod a fost teoria osmotică. Nernst a fost cel care s-a bazat pe unele ipoteze care mai târziu s-au constatat a fi eronate, dar teoria respectivă a contribuit foarte mult la dezvoltarea electrochimiei.

Ipotezele pe care s-a bazat Nernst, au fost:

- potențialul de electrod este diferența de potențial creat la interfața metal – soluție, adică potențialul Galvani, iar tensiunea electromotoare a unui sistem electrochimic este diferența a două potențiale Galvani.
- potențialul de electrod apare ca urmare a schimbului de ioni între metal și soluție.
- acest schimb de ioni se datorează presiunii osmotice a substanței dizolvate și presiunii electrolitice de dizolvare a metalului.

Nernst consideră că la imersarea unui metal într-o soluție ce conține ionii metalului respectiv, are loc un schimb de ioni între soluție și metal. În funcție de natura metalului și concentrația soluției, pot exista trei situații (Figura 3.1):

- presiunea osmotică, π, a substanței dizolvate este mai mare decât presiunea electrolitică de dizolvare a metalului, p. (Figura 3.1.a),
- presiunea osmotică, π, a substanței dizolvate este mai mică decât presiunea electrolitică de dizolvare a metalului, p. (Figura 3.1.b),
- presiunea osmotică, π, a substanței dizolvate este egală cu presiunea electrolitică de dizolvare a metalului, p. (Figura 3.1.c).

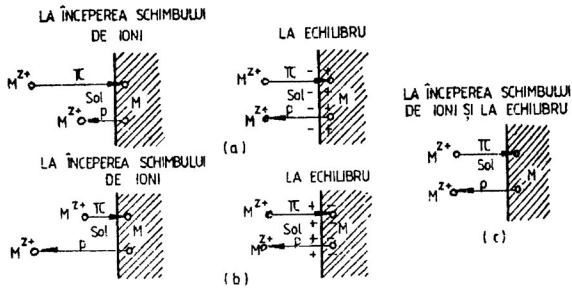


Fig. 3.1 *Schema apariției diferenței de potențial la interfața metal – soluție după Nernst.*

După stabilirea echilibrului, când cele două tendințe devin egale, la interfața metal – soluție apar situațiile:

- în cazul a, metalul se incarcă pozitiv și negativ soluția,
- în cazul b, soluția se incarcă pozitiv și negativ metalul,
- în cazul c, atât pe metal cât și în soluție nu apar sarcini suplimentare, p = π, la interfața metal – soluție nu apare diferență de potențial.

În cazurile a și b apare o diferență de potențial între cele două interfețe încărcate cu sarcini de semn opus. Schimbul de ioni între cele două interfețe se realizează într-un timp foarte scurt, astfel încât valoarea potențialului corespunzător echilibrului metal – soluție va deveni constant. La echilibru cele două travalii, osmotic RTlnp/π și electric $\varphi_{L/M}zF$ se vor compensa reciproc, adică:

$$RT\ln p/\pi + \varphi_{L/M}zF = 0 \qquad (3.14)$$

de unde:

$$\varphi_{L/M} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{\pi} \qquad (3.15)$$

Cum Nernst, în teoria osmotică, identifică potențialul Galvani, $\varphi_{L/M}$, cu potențialul de electrod, $\varepsilon_{L/M}$, expresia devine:

$$\varepsilon_{L/M} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{\pi} \qquad (3.16)$$

Conform teoriei lui Arrhenius, presiunea osmotică a unei soluții este:

$$\pi = RTc. \qquad (3.17)$$

Expresia potențialului de electrod devine:

$$\varepsilon_{L/M} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{RT} + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}} \qquad (3.18)$$

Dacă $c_{M^{z+}} = 1$ ion gram/l:

$$\varepsilon_{L/M} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{p}{RT} = \varepsilon^0_{L/M} \qquad (3.19)$$

$\varepsilon^0_{L/M}$ este potențialul normal al lui Nernst, care introdus în relația 3.18 obținem expresia potențialului de electrod dedusă de Nernst:

$$\varepsilon_{L/M} = \varepsilon^0_{L/M} + \frac{RT}{zF}\ln c_{M^{z+}} \qquad (3.20)$$

expresie care se aseamănă cu cea dedusă termodinamic pentru potențialul de electrod.

Teoria osmotică asupra potențialului de electrod prezintă unele deficiențe:

- diferența de potențial Galvani, care apare la interfața metal – soluție nu coincide cu potențialul de electrod, este numai o parte din acesta.
- potențialul standard al unui electrod, conform acestei teorii nu depinde de natura solventului ci de mărimea presiunii electrolitice de dizolvare, p, care este o caracteristică a metalului, fapt infirmat de experiență.
- mărimea tensiunii electromotoare a unui sistem electrochimic, ar trebui să fie diferența potențialelor Galvani ale celor doi electrozi, dar nu ține cont de mărimea altor diferențe de potențial care ar apare la alte suprafețe de contact (metal – metal, soluție – soluție, etc.).
- valorile obținute pentru mărimea presiunii electrolitice de dizolvare a metalului, p, sunt lipsite de sens fizic, de exemplu pentru fier 10^{43} atm sau pentru cupru 10^{-20} atm.

Aceste deficiențe au fost reconsiderate în așa fel încât să se realizeze concordanța între valorile găsite experimental și teoretic.

3.4 Teoria potențialului de electrod bazată pe hidratarea ionilor

Luând în considerare interacțiunile ion-ion și ion-solvent aduse teoriei soluțiilor de electroliți au permis îmbunătățiri ale teoriei potențialelor de electrod.

Presupunem un sistem M/M^{z+} (metalul M în contact cu soluția ce conține ionii metalului), în momentul imersării metalului în soluție poate fi considerat ca un sistem chimic. Există posibilitatea ca transferul de ioni metalici să se facă dintr-o fază în alta sau invers numai atunci când potențialul chimic al ionilor metalici $\mu_M{}^{z+}$ este diferit în cele două faze. Datorită acestui gradient de potențial chimic al ionilor metalici, el va acționa ca o forță motrică provocatoare de transfer.

În diagrama din figura 3.2 este reprezentată variația energiei cationului cu distanța, atât în vid cât și în soluția de electrolit. Suprafața metalului este reprezentată prin linia punctată m-m pe care se află toți cationii metalului a căror energie corespunde punctului a. Deplasarea cationului din punctul a spre interiorul fazei solide (metal), adică apropiind ionul metalic de cationii vecini din rețea (curba ab) necesită o energie foarte mare pentru a învinge forțele de repulsie, energie care nu poate fi luată în condițiile experienței, 25^0 C. Deplasarea cationului M^{z+} din suprafața metalului în dreapta planului m-m și trecerea lui în vid necesită la fel o energie foarte mare. Curba akc corespunde necesarului de energie pentru îndepărtarea ionului M^{z+} de pe suprafața metalului în vid până când energia atinge o

valoare constantă corespunzătoare ruperii legăturii chimice a cationului de suprafaţa metalului. Această energie este foarte mare, la temperatura camerei unde are loc experimentul este foarte puţin probabil să apară.

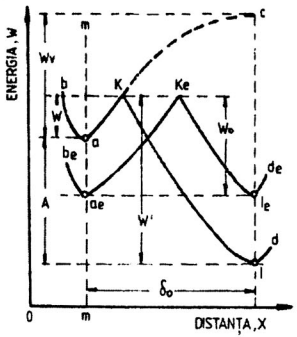


Fig. 3.2 *Reprezentarea schematică a variaţiei energiei, W, în funcţie de distanţa, x, la evaporarea în vacum şi la trecerea lui în soluţie.*

Dacă metalul este în contact cu o soluţie apoasă de electrolit, moleculele de apă care posedă momente dipol mari, se orientează faţă de ionii metalici de la suprafaţă, contribuind la trecerea lor în soluţie. Acest proces de hidratare este însoţit de eliberarea energiei de hidratare (nivelul energetic al cationului hidratat este mai mic decât al cationului în vid). În diagramă se observă că ionul metalic aflat în soluţie la distanţa δ_0 minimă faţă de suprafaţa metalului m-m, are un nivel energetic corespunzător punctului l. Deshidratarea ionului, aşa cum reiese din curba lk, necesită energie pentru desprinderea moleculelor de apă de cationul metalic.

Se observă că energia necesară trimiterii ionului metalic în vid la o distanţă suficient de mare astfel încât să nu mai existe forţe de atracţie între ion şi suprafaţa metalică W_v este mult mai mare decât energia w, necesară trecerii ionului metalic în soluţie. Aceasta duce la concluzia că ionul metalic trece mult mai uşor în soluţie decât în vid, la temperatura obişnuită. Diferenţa între nivelul energetic al cationului la suprafaţa metalului şi nivelul energetic al cationului hidratat din soluţie, A, este energia necesară trecerii ionului în soluţie (proces de oxidare).

Considerând că la suprafaţa metalului, numărul de cationi este n, în urma procesului de trecere a unui cation în soluţie, compoziţia suprafeţei metalului este $(n-1)M^{z+}+nze$. În această situaţie suprafaţa metalului are un surplus de sarcină negativă, iar în soluţie de sarcină pozitivă. Trecerea în soluţie a unui alt cation necesită o energie mai mare decât w, cationul respectiv este reţinut mai strâns la suprafaţa metalului încărcată negativ iar soluţia încărcată pozitiv îl respinge. Pe măsură ce numărul de cationi trecuţi în soluţie creşte, datorită hidratării lor apare surplus de energie care duce la creşterea medie a energiei cationilor din soluţia de electrolit din imediata apropiere a suprafeţei metalului lc. În acelaşi timp energia medie a cationilor de pe suprafaţa metalului scade până la valoarea a_e când se atinge starea de echilibru dinamic a acestui proces. In acest caz nergia necesară trecerii cationilor de pe suprafaţa metalului în soluţia de electrolit şi invers este aceeaşi, w_e.

La echilibru cele două viteze, de oxidare a metalului şi de reducere a cationilor sunt egale.

Cationii trecuţi în soluţia de electrolit nu se pot îndepărta de suprafaţa metalului datorită atracţiei sarcinii electrice negative rămase pe suprafaţa metalului. În această situaţie ia naştere stratul dublu electric unde metalul este încărcat electric negativ şi soluţia din vecinătatea metalului pozitiv.

În cazul când nivelul energiei cationilor din soluţie este mai mare decât cel al cationilor de pe suprafaţa metalului, la momentul iniţial viteza procesului de trecere a ionilor din soluţie pe suprafaţa metalului este mai mare decăt viteza de trecere a ionilor în sens invers (Fig.3.3).

Suprafaţa metalului se va încărca pozitiv datorită transferului cationului deshidratat transferat din soluţie, iar soluţia rămâne încărcată negativ, datorită anionului rămas în soluţie. În timp, viteza de trecere a ionilor din soluţie pe suprafaţa metalului se va micşora, iar cea de trecere a cationilor de pe suprafaţa metalului în soluţie va creşte până când devin egale, adică se atinge starea de echilibru. Şi în acest caz apare la interfaţa metal – soluţie un strat dublu electric, dar încărcat electric invers faţă de cazul precedent.

Formarea stratului dublu electric conduce la apariţia unui salt de potenţial la interfaţa metal – soluţie de electrolit, care la echilibru are o valoare bine determinată şi se numeşte potenţial de electrod.

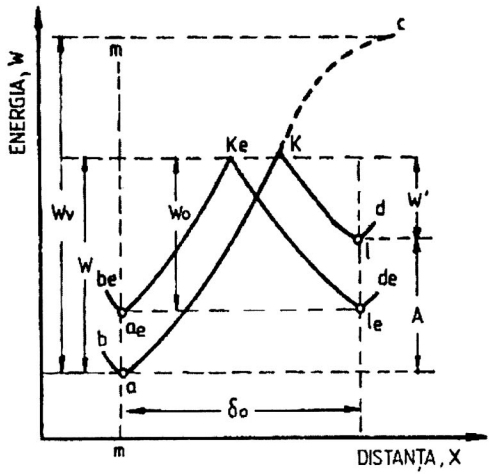


Fig. 3.3 *Reprezentarea schematică a variației energiei la trecerea cationilor hidratați din soluție pe suprafața metalului.*

În concluzie, la apariția potențialului de electrod concurează procesul de ionizare a metalului;

$$M \rightarrow M^{z+} + z\bar{e} \qquad \text{(III.4)}$$

și cel de solvatare (hidratare) a ionilor rezultați în urma trecerii lor din rețeaua cristalină a metalului în soluția de electrolit:

$$M^{z+} + nH_2O \rightarrow M^{z+}nH_2O \qquad \text{(III.5)}$$

Gurney, ținând cont de acest mecanism a dedus următoarea expresie pentru potențialul de electrod:

$$\varepsilon_{L/M} = \frac{Y - U_h}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \qquad (3.21)$$

unde: Y- este energia necesară scoaterii ionului dun rețeaua cristalină a metalului,

U_h – este energia de hidratare a ionului.

Dacă valoarea concentrației ionului metalic este unitatea;

$$\varepsilon_{L/M} = \frac{Y - U_h}{zF} = \varepsilon^0_{L/M} \text{ - potențial standard de electrod,} \qquad (3.22)$$

iar ecuația potențialului de electrod devine:

$$\varepsilon_{L/M} = \varepsilon^0_{L/M} + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \qquad (3.23)$$

Cele două expresii ale potențialului de electrod, deduse de Gurney și respectiv Nernst, au aceeași formă, existând o deosebire esențială referitor la potențialul standard. Teoria osmotică dată de Nernst presupune că potențialul standard este determinat de presiunea electrolitică de dizolvare a metalului, o mărime nedefinită, în schimb teoria hidrolitică a potențialului de electrod dată de Gurney arată că potențialul standard include energia necesară extragerii unui ion metalic din rețeaua lui cristalină și energia de hidratare a acestuia, mărimi cu sens fizic bine definit.

3.5. Potențiale normale și standard de electrod

Expresia potențialului de electrod dedusă termodinamic arată că valoarea lui este determinată de compoziția sistemului electrochimic și de potanțialul său standard, care este o constantă caracteristică electrodului respectiv.

Tensiunea electromotoare a unei pile realizate prin asocierea unui electrod oarecare cu un electrod normal de hidrogen este egală cu potențialul acestui electrod în raport cu electrodul normal de hidrogen. Valorile numerice ale potențialelor de electrod deteminate cu ajutorul potențialului normal de hidrogen sunt pozitive sau negative, în funcție de electrod.

De exemplu un electrod de zinc cuplat cu electrodul normal de hidrogen, în lanțul electrochimic al pilei rezultate, va funcționa ca pol negativ și electrodul de hidrogen ca pol pozitiv. Tensiunea electromotoare a pilei va fi:

$$E = \varepsilon_{H^+/\frac{1}{2}H_2} - \varepsilon_{Zn^{2+}Zn}$$

Cum valoarea potențialului electrodului normal de hidrogen este prin convenție zero, atunci potențialul electrodului de zinc este egal cu valoarea tensiunii electromotoare dar cu semnul minus.

$$\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = -E$$

Dacă se cuplează electrodul de cupru cu electrodul normal de hidrogen, polaritatea lanțului electrochimic se modifică, electrodul normal de hidrogen va fi polul negativ; iar cel de cupru pozitiv. În acest caz:

$$E = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon_{H^+/\frac{1}{2}H_2} \text{ și } \qquad \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = E$$

Şi în acest caz valoarea potenţialului electrodului de cupru va fi egal tot cu tensiunea electromotoare dar cu semnul plus.

Dacă măsurătorile se fac în condiţii normale, adică temperatura 0^0 C, presiunea o atmosferă şi într-o soluţie a cărei activitate a ionului este unitatea, potenţialul măsurat este potenţial normal. În condiţii standard, adică 25^0 C, potenţialul devine şi el standard.

Valoarea absolută a potenţialelor de electrod este o problemă care la ora actuală nu a fost soluţionată în mod satisfăcător. Practic, aceste valori ale potenţialelor absolute nu interesează, deoarece diferenţa potenţialelor absolute, care reprezintă tensiunea electromotoare a unei ple, este chiar diferenţa potenţialelor relative în raport cu electrodul normal de hidrogen.

Potenţialele standard de electrod, determinate cu ajutorul potenţialului normal de hidrogen, indiferent de specie, se pot înşira într-o aşa numită serie a tensiunilor (tabel 3.1).

Potenţialele standard mai pozitive decât cele ale electrodului normal de hidrogen caracterizează sistemele oxidante, iar cele negative pe cele reducătoare faţă de hidrogen. În seria tensiunilor, orice sistem cu un potenţial mai pozitiv este oxidant faţă de un sistem cu potenţialul mai negativ. Putem spune că nu există sisteme numai oxidante sau numai reducătoare, aceste caractere de oxidant sau reducător sunt relative, ca şi potenţialul de electrod în raport cu sistemul considerat.

Tabel 3.1

Potenţiale standard de electrod.

Electrodul	Reacţia de electrod	ε^0, V	$\frac{d\varepsilon^0}{dT}\cdot 10^3$ V/gradC
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} \rightarrow Li$	-3,045	-0,534
Rb^+/Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightarrow Rb$	-2,925	-1,245
Cs^+/Cs	$Cs^+ + \bar{e} \rightarrow Cs$	-2,923	-1,197
K^+/K	$K^+ + \bar{e} \rightarrow K$	-2,925	-1,080
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ba$	-2,906	-0,395
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ca$	-2,866	-0,175
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na$	-2,714	-0,772
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mg$	-2,363	+0,103
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Be$	-1,847	+0,565
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al$	-1,662	+0,504
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ti$	-1,628	-
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4\bar{e} \rightarrow Zr$	-1,529	-
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow V$	-1,186	-

Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn$	-1,180	-0,08
WO_4^{2-}/W	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} \rightarrow W + 8OH^-$	-1,05	-
Se^{2-}/Se	$Se + 2\bar{e} \rightarrow Se^{2-}$	-0,77	-
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn$	-0,7628	+0,091
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Cr$	-0,744	+0,468
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Ga$	-0,529	+0,67
S^{2-}/S	$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-}$	-0,51	-
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$	-0,4402	+0,052
$Cr^{3+}, Cr^{2+}/Pt$	$Cr^{3+} + \bar{e} \rightarrow Cr^{2+}$	-0,408	-
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cd$	-0,4029	-0,093
$Ti^{3+}, Ti^{2+}/Pt$	$Ti^{3+} + \bar{e} \rightarrow Ti^{2+}$	-0,369	-
Tl^{+}/Tl	$Tl^{+} + \bar{e} \rightarrow Tl$	-0,3363	-1,327
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Co$	-0,277	+0,06
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Mo$	-0,20	-
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn$	-0,136	-0,282
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb$	-0,126	-0,451
$Ti^{4+}, Ti^{3+}/Pt$	$Ti^{4+} + 4\bar{e} \rightarrow Ti^{3+}$	-0,04	-
$H^{+}/H_2, Pt$	$H^{+} + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	±0,000	+0,000
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15	-
$Cu^{2+}, Cu^{+}/Pt$	$Cu^{2+} + \bar{e} \rightarrow Cu^{+}$	+0,153	+0,073
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$	+0,337	+0,008
$Fe(CN)_6^{4-}, Fe(CN)_6^{3-}/Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	-
$OH^-/O_2, Pt$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$	+0,401	-0,44
Cu^{+}/Cu	$Cu^{+} + \bar{e} \rightarrow Cu$	+0,521	-0,058
$I^-/I_2, Pt$	$I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$	+0,5355	-0,148
$Fe^{3+}, Fe^{2+}/Pt$	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771	+1,188
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow 2Hg$	+0,788	-
Ag^{+}/Ag	$Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag$	+0,7991	-1,000
Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Hg$	+0,854	-
$Hg^{2+}, Hg^{+}/Pt$	$Hg^{2+} + \bar{e} \rightarrow Hg^{+}$	+0,91	-
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pd$	+0,987	-
$Br^-/Br_2/Pt$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$	+1,0652	-0,629
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pt$	+1,2	-
$Mn^{2+}, H^{+}/MnO_2, Pt$	$MnO_2 + 4H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	-0,661
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^{+}/Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	-1,263
$Tl^{3+}, Tl^{+}/Pt$	$Tl^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow Tl^{+}$	+1,25	+0,89
$Cl^-/Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$	+1,3595	-1,260
$Pb^{2+}, H^{+}/PbO_2, Pt$	$PbO_2 + 4H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	-0,238
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Au$	+1,498	-
$MnO_4^-, H^{+}/MnO_2, Pt$	$MnO_4^- + 4H^{+} + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695	-0,666
$Ce^{4+}, Ce^{3+}/Pt$	$Ce^{4+} + \bar{e} \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61	-
$SO_4^{2-}, H^{+}/PbSO_4, PbO_2$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,682	+0,326
Au^{+}/Au	$Au^{+} + \bar{e} \rightarrow Au$	+1,691	-
$H^-/H_2, Pt$	$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^-$	+2,2	-
$F^-/F_2, Pt$	$F_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$	+2,87	-1,830

Multe probleme legate de echilibrele din soluție pot fi rezolvate cu ajutorul potențialelor de electrod standard. Într-un sistem electrochimic format dintr-un electrod cu potențialul standard mai pozitiv decât al electrodului normal de hidrogen și altul cu potențial standard mai negativ, procesul de reducere are loc la primul electrod, la celălalt are loc procesul de oxidare. Același proces are loc și dacă cele două substanțe vin în contact direct.

În ambele situații compoziția sistemului se modifică, iar potențialele de electrod nu vor mai corespunde celor standard. Când cele două potențiale de electrod vor deveni egale, se realizează echilibrul dinamic al sistemului.

Cele mai multe procese electrochimice au loc în contact cu apa sau aerul (oxigenul). O importanță deosebită, atât practică cât și teoretică, o are poziția potențialului unui electrod în raport cu electrodul de hidrogen ($Pt, H^+/H_2$) sau cu electrodul de oxigen ($Pt,O_2/OH^-$). În soluții apoase, electrozii care au potențiale mai negative decât potențialul standard al hidrogenului, nu sunt stabili. Reacțiile care au loc sunt:

- metalul se oxidează rezultând ioni metalici,
- apa se descompune (se reduce) cu degajare de hidrogen gazos.

De exemplu, potasiul metalic $\left(\varepsilon^0_{K^+/K} = -2{,}925V\right)$ în contact cu apa rezultă:

$$K + H_2O \rightarrow K^+ + 1/2H_2 + OH^- \qquad \text{(III.6)}$$

Electrozii care au potențiale standard mai negative decât al oxigenului $\left(\varepsilon^0_{O_2/OH^-} = 0{,}401V\right)$, de asemenea sunt instabili în contact cu aerul și apa, de exemplu fierul $\left(\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44V\right)$ în prezența aerului și apei se oxidează în același timp oxigenul reducându-se la OH^-.

$$Fe + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \qquad \text{(III.7)}$$

Trebuie avut în vedere că aceste concluzii sunt valabile numai din punct de vedere termodinamic, se indică posibilitatea sau imposibilitatea desfășurării reacției din punct de vedere termodinamic. În realitate există șanse ca să apară fenomene care schimbă cursul reacției, previziunile termodinamice fiind infirmate.

3.6 Tipuri de electrozi

Electrozi de specia I. Sunt formați dintr-un metal imersat într-o soluție de electrolit cu cationi comuni cu ai metalului din care este confecționat electrodul (Me/Me^{z+}). Ca exemplu pot fi: cuprul în soluție de sulfat de cupru, zincul în soluție de sulfat de zinc, etc. Acești electrozi sunt reversibili în raport cu cationul electrolitului.

$$Me^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow Me \qquad \text{(III.8)}$$

$$\varepsilon_{Me^{z+}/Me} = \varepsilon^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \qquad (3.24)$$

unde: $a_{Me^{z+}}$ - activitatea cationilor din soluție,

a_{Me} - activitatea metalului, (pentru metale pure $a_{Me} = 1$),

z – sarcina ionului.

În această categorie a electrozilor de specia I intră și electrozii amalgamați, starea redusă este metalul amalgamat iar cea oxidată ionii metalului respectiv:

$$Tl^+ + 1\bar{e}\,(Hg) \leftrightarrow Tl(Hg). \qquad \text{(III.9)}$$

Expresia potențialului de electrod:

$$\varepsilon_{Tl^+/Tl} = \varepsilon^0_{Tl^+/Tl} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Tl^+}}{a_{Tl(Hg)}} \qquad (3.25)$$

ține cont de activitatea metalului în soluția de amalgam.

Tot electrod de specia I poate fi considerat și un metalloid (de exemplu seleniul, telurul), dar este reversibil în raport cu anionul:

$$2Te + 2\bar{e} \leftrightarrow Te_2^{2-} \qquad \text{(III.10)}$$

Expresia potențialului de electrod este:

$$\varepsilon_{Te/Te_2^{2-}} = \varepsilon^0_{Te/Te_2^{2-}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Te}}{a_{Te_2^{2-}}} \qquad (3.26)$$

cum $a_{Te}=1$ expresia devine:

$$\varepsilon_{Te/Te_2^{2-}} = \varepsilon^0_{Te/Te_2^{2-}} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Te_2^{2-}} \qquad (3.27)$$

Electrozi de specia II. Sunt formați dintr-un metal în contact (acoperit) cu o sare greu solubilă cu cation comun cu metalul și introdus într-o soluție de electrolit cu anion comun cu sarea greu solubilă. Un astfel de electrod este reprezentat prin lanțul electrochimic: $M/MA,A^{z-}$. Reacția care are loc la electrod este:

$$MA + z\bar{e} \rightarrow M + A^{z-} \qquad \text{(III.11)}$$

Ținând cont de expresia potențialului de electrod rezultă:

$$\varepsilon_{M/M^{z+}} = \varepsilon^0_{M/MA,A^{z-}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \qquad (3.28)$$

Se observă că potențialul electrodului de specia II este reversibil în raport cu activitatea anionului sării greu solubile. Un exemplu clasic de electrod de specia II este electrodul de clorură de argint cu lanțul electrochimic: Ag/AgCl,Cl⁻. Reacția de electrod:

$$AgCl + \bar{e} \leftrightarrow Ag + Cl^- \qquad (III.12)$$

Potențialul electrodului de clorură de argint se definește prin activitatea ionilor de argint:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad (3.29)$$

dar activitatea ionului de argint se exprimă prin produsul de solubilitate al sării greu solubile, AgCl, și activitatea anionului Cl⁻.

$$Ps_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad ; \quad a_{Ag^+} = \frac{Ps_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

introdusă în expresia de mai sus:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{Ps_{AgCl}}{a_{Cl^-}} =$$
$$= \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln Ps_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (3.30)$$

Incluzând termenul al doilea în primul:

$$\varepsilon^0_{Ag/AgCl} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln Ps_{AgCl}$$

rezultă: $$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag/Agcl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (3.31)$$

Un alt electrod de specia II-a utilizat, este cel de calomel $Hg/Hg_2Cl_2,Cl^-$, al cărui potențial se dtermină identic ca cel de clorură de argint.

Potențialele electrozilor de specia II-a au valori foarte stabile și reproductibile, sunt greu polarizabili și se folosesc ca electrozi de referință (de comparație) la determinarea experimentală a potențialelor necunoscute ale altor electrozi. Acești electrozi se folosesc și la formarea lanțurilor electrochimice împreună cu electrozii care dorim să-i polarizăm.

Electrozi de specia III-a. Sunt formați dintr-un metal în contact cu o sare greu solubilă a sa, apoi în contact cu o altă sare greu solubilă cu anion comun cu prima sare greu solubilă și imersat într-o soluție de electrolit cu cation comun cu cationul celei de-a doua sări

greu solubile. Acești electrozi au fost utilizați la obținerea unor electrozi reversibili în raport cu metale care descompun apa (alcaline și alcalino-pământoase) dar să poată forma săruri greu solubile. Un astfel de electrod este:

$Zn / ZnC_2O_4, CaC_2O_4, Ca^{2+}$

Pentru o rezistență mai mare este necesar ca prima sare greu solubilă, în cazul nostru ZnC_2O_4, să aibă produsul de solubilitate mai mic decât al celei de-a doua sări greu solubile, CaC_2O_4.

Procesele de electrod la echilibru sunt:

$$\begin{aligned} &Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn \\ &Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow CaC_2O_4 \\ &\underline{ZnC_2O_4 \leftrightarrow Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}} \\ &ZnC_2O_4 + Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn + CaC_2O_4 \end{aligned} \qquad \text{(III.13)}$$

Expresia potențialului de electrod respectiv se obține considerând electrodul de ordinul I, Zn/Zn^{2+}:

$$\varepsilon_{Zn/Zn^{2+}} = \varepsilon^0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \qquad (3.32)$$

Ținând cont de produsele de solubilitate:

$$Ps_{ZnC_2O_4} = a_{Zn^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \qquad (3.33)$$

$$Ps_{CaC_2O_4} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \qquad (3.34)$$

din raportul:

$$\frac{Ps_{ZnC_2O_4}}{Ps_{CaC_2O_4}} = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Ca^{2+}}} \qquad (3.35)$$

activitatea ionului de Zn^{2+} este: $a_{Zn^{2+}} = \frac{Ps_{ZnC_2O_4}}{Ps_{CaC_2O_4}} \cdot a_{Ca^{2+}}$ (3.36)

și introducând această valoare în expresia potențialului de electrod, găsim:

$$\varepsilon_{Zn/Zn^{2+}} = \varepsilon^0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Ps_{ZnC_2O_4}}{Ps_{CaC_2O_4}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \qquad (3.37)$$

cum primii doi termeni din partea dreaptă a expresiei sunt constanți, expresia finală este:

$$\varepsilon_{Zn/Zn^{2+}} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \qquad (3.38)$$

$$\varepsilon^{01} = \varepsilon^0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Ps_{ZnC_2O_4}}{Ps_{CaC_2O_4}} \qquad (3.39)$$

Realizarea acestor electrozi practic este foarte limitată de o serie de factori, de exemplu raportul dintre produsele de solubilitate ale celor două săruri greu solubile (prima sare să fie mai puțin solubilă decât prima), posibilitatea unor reacții secundare între cele două combinații solide care se află în contact, sau cu electrodul metalic, sau cu soluția, etc..

Electrozi de gaz. Un electrod de gaz este format dintr-un metal inatacabil (de regulă platina) imersat într-o soluție în care este dizolvat un gaz (hidrogen, oxigen, clor, etc.) la o presiune parțială p și o substanță solubilă care are în compoziție ionul gazului respectiv la o anumită activitate. Gazul se adsoarbe parțial pe suprafața platinei și formează cu ionii din soluția de electrolit un echilibru electrochimic. Electrodul de platină se acoperă cu negru de platină pentru o mai bună adsorbție a gazului.

Electrodul de hidrogen are lanțul electrochimic $Pt(H_2)/H^+$ cu reacția de electrod la echilibru:

$$2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 \qquad \text{(III.14)}$$

În realitate se realizează mai multe echilibre corespunzătoare mai multor trepte intermediare ale reacției; adsorbția moleculelor de hidrogen pe suprafața platinei, disocierea moleculelor în atomi, apoi ionizarea atomilor. Hidrogenul se comportă ca și cum ar fi în stare metalică, iar potențialul de echilibru poate fi exprimat ca și când ar fi electrod de ordinul I:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \qquad (3.40)$$

sau

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} \qquad (3.41)$$

Cum $\varepsilon^0_{H^+/H_2} = 0$ prin convenție, ecuația devine:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \qquad (3.42)$$

Dacă presiunea parțială p_{H_2} =1 atm și temperatura este 25^0 C, expresia potențialului de electrod se reduce la forma:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+}$$

sau

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = -0{,}059\,pH \qquad (3.43)$$

Aşa cum s-a prezentat, electrodul de hidrogen cu $p_{H_2}=1$ atm; $a_{H^+}=1$ şi temperatura 0^0 C are potenţialul 0 şi serveşte ca electrod de referinţă pentru toţi ceilalţi electrozi.

Electrodul de oxigen are lanţul electrochimic $Pt(O_2)/OH^-$. Reacţia de echilibru care are loc pe suprafaţa platinei este:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^- \qquad \text{(III.15)}$$

iar expresia potenţialului de electrod:

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{OH^-/O_2} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{O_2}}{a^4_{OH^-}} \qquad (3.44)$$

La temperatura de 25^0 C şi $p_{O_2}=1$ atm expresia devine:

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{OH^-/O_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} \qquad (3.45)$$

Activitatea ionilor de oxidril se deduce din produsul ionic al apei la 25^0 C.

$$K_w = 10^{-14} = a_{H^+}\cdot a_{OH^-} \qquad (3.46)$$

şi introdus în expresia potenţialului de electrod, $\varepsilon^0_{OH^-/O_2} = 0{,}401V$, avem:

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = 0{,}401 - \frac{RT}{F}\ln K_w + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} =$$

$$= 0{,}401 + 0{,}059\cdot 14 + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$= 1{,}23 - 0{,}059pH \qquad (3.47)$$

Realizarea practică a acestui electrod întâmpină dificultăţi mari, datorită proprietăţilor oxigenului de a oxida suporţii metalici inclusiv platina.

Electrodul de clor are lanţul electrochimic $Pt(Cl_2)/Cl^-$, iar reacţia care are loc pe suprafaţa platinei este:

$$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^- \qquad \text{(III.16)}$$

Expresia potenţialului de electrod:

$$\varepsilon_{Cl^-/Cl_2} = \varepsilon^0_{Cl^-/Cl_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}} \qquad (3.48)$$

iar la 25^0 C şi p_{Cl_2} =1atm, $\varepsilon^0_{Cl^-/Cl_2} = 1{,}36V$.

$$\varepsilon_{Cl^-/Cl_2} = 1{,}36 - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \qquad (3.49)$$

Realizarea practică a electrodului de clor este dificilă datorită apariţiei altor reacţii secundare care dau naştere la produşi ca hipocloriţi şi cloraţi.

Electrozi de oxido-reducere. În toate procesele de electrod are loc simultan o reacţie de oxidare şi una de reducere, acest termen nu se foloseşte la toţi electrozii ci numai în cazurile când metalele folosite ca electrozi nu participă la reacţia de electrod. Electrozii au numai rol de suport şi trnsport de electroni de la un pol la altul prin circuitul exterior al sistemului electrochimic.

Atunci când reacţia de transferare are loc în mediu omogen, atât donorul cât şi acceptorul de electroni se găsesc în soluţie, electrodul se numeşte redox.

Electrozii redox sunt exprimaţi de lanţul electrochimic:

Pt/Ox,Red

Conform teoriei potenţialelor de electrod, potenţialul unui electrod redox, la care are loc procesul reversibil:

$$Ox + ze \leftrightarrow Red \qquad (III.17)$$

este dat de o relaţie de tip Nernst:

$$\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \qquad (3.50)$$

În general, determinarea potenţialului unui electrod redox constă în realizarea acestui electrod care conţine starea redusă şi oxidată cu ctivităţi cunoscute şi măsurarea forţei lectromotoare prin cuplarea lui cu un electrod de referinţă.

Metalele cele mai des folosite ca suport la realizarea unui electrod redox sunt platina, rodiul, aurul, iridiul şi mai rar molibdenul sau wolframul.

Potenţialele standard ale electozilor simpli redox sunt corelate cu potenţialele standard ale electrozilor de specia I. Luăm ca exemplu electrodul de cupru şi ionii săi Cu^{2+}, Cu^+. Când cuprul metalic vine în contact cu o soluţie care conţine ionii Cu^{2+}, sistemul evoluează în aşa fel încât prin transferul de sarcină:

$$Cu + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^+ \qquad (III.18)$$

să se stabilească un echilibru caracterizat de o diferenţă de potenţial la interfaţă, ε, care să satisfacă ecuaţiile următoarelor potenţiale de electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \qquad (3.51)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{+}/Cu} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^{+}} \qquad (3.52)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{+}}} \qquad (3.53)$$

ce corespund reacţiilor:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e;$ ΔG_1 (III.19)

$Cu \rightarrow Cu^{+} + e;$ ΔG_2 (III.20)

$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e;$ ΔG_3 (III.21)

Se observă că ultima reacţie rezultă prin scăderea celei de a doua reacţie din prima. Notând cu ΔG_1, ΔG_2, ΔG_3, entalpiile libere ale reacţiilor, rezultă:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$$

sau

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 \qquad (3.54)$$

adică

$$2\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = \varepsilon^0_{Cu^{+}/Cu} + \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} \qquad (3.55)$$

Cunoscând valorile:

$$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337V\,;\ \varepsilon^0_{Cu^{+}/Cu} = 0{,}521V\,;$$ rezultă:

$$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 2 \cdot 0{,}337 - 0{,}521 = 0{,}153V \qquad (3.56)$$

Dacă electrodul de cupru este în echilibru cu o soluţie care conţine ioni cuprici cu $a_{Cu^{2+}} = 1$ la 25^0 C, activitatea ionilor cuproşi din soluţie, se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$0{,}337 = 0{,}521 + 2{,}3\frac{RT}{F} \lg a_{Cu^{+}} \qquad (3.57)$$

de unde: $a_{Cu^{+}} = 8 \cdot 10^{-4}$ moli/l

Odată determinată activitatea de echilibru a ionilor cuproşi, constanta de echilibru a reacţiei:

$$Cu^{2+} + Cu \leftrightarrow 2Cu^{+} \qquad (III.22)$$

este: $K = \frac{a^2_{Cu^{+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 64 \cdot 10^{-8} = 6{,}4 \cdot 10^{-7}$ (3.58)

Dacă procesul de transfer al sarcinii electrice este rapid atunci şi potenţialul redox de echilibru se atinge repede.

În cazul electrozilor redox, în reacția cărora participă și ioni de H^+, potențialul lor va depinde și de activitatea ionilor H^+, adică de pH. De exemplu pentru reacția:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \text{(III.23)}$$

potențialul de electrod ($a_{H_2O} = 1$) este:

$$\varepsilon_{Mn^{2+}/MnO_4^-,H^+} = \varepsilon^0_{Mn^{2+}/MnO_4^-,H^+} + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-}\cdot a^8_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad (3.59)$$

Un alt exemplu de electrod care depinde de pH este electrodul de chinhidronă. Chinhidrona este un amestec echimolecular de chinonă și hidrochinonă, greu solubilă în apă.

Reacția care are loc la suprafața suportului metalic (platină) este:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \qquad \text{(III.24)}$$

iar expresia potențialului de electrod, ținând seama de reacție, are forma:

$$\varepsilon_{Q/HQ} = \varepsilon^0_{Q/HQ} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_Q\cdot a^2_{H^+}}{a_{HQ}} \qquad (3.60)$$

Raportul $\frac{a_Q}{a_{HQ}} = 1$, iar expresia devine:

$$\varepsilon_{Q/HQ} = \varepsilon^0_{Q/HQ} + \frac{RT}{2F}\ln a_{H^+} \qquad (3.61)$$

sau înlocuind valorile constantelor respective, la temperatura de 25^0 C, se obține:

$$\varepsilon_{Q/HQ} = 0{,}699 + 0{,}059\lg a_{H^+}$$

sau

$$\varepsilon_{Q/HQ} = 0{,}699 - 0{,}059\text{pH} \qquad (3.62)$$

Potențialul electrodului de chinhidronă este dependent de pH, motiv pentru care acest electrod este folosit la determinarea pH-ului.

Potențial de membrană. Membranele au proprietatea de a permite trecerea ionilor sau a solventului când separă două compartimente cu soluții de electroliți de concentrații diferite. Ele se impart în două categorii:

a) membrane osmotice care permit trecerea solventului dintr-un compartiment în altul,
b) membrane neosmotice, permit trecerea ionilor și a solventului.

În general membranele care permit trecerea numai a unui component din soluție, se numesc membrane semipermeabile.

Potențialul de membrană este potențialul care apare la o celulă de tipul:

Electrod / Soluție de electrolit / Membrană / Soluție de electrolit / Electrod

soluțiile de electrolit în același solvent sunt de concentrații diferite.

Bazele termodinamice ale fenomenelor care apar la suprafața de separație între membrană și soluțiile de electrolit au fost date de J. Gibbs, dar studiul echilibrelor care apar și diferențele de potențial de membrană a fost efectuat de F. Donnan. Diferența potențialelor de membrană se mai numește și potențial Donnan.

Vom studia o celulă de membrană în care se realizează condițiile de echilibru exprimat prin potențialul de membrană de tip Donnan. Una din soluțiile care este în contact cu o față a membranei are în compoziție cel puțin o specie ionică căreia nu-i este permis să treacă prin porii membranei. În acest caz va apare potențialul de echilibru. Se mai consideră că activitățile solventului în cele două compartimente devin egale în urma difuziei.

În figura 3.4 este prezentat interfața a două soluții; CA + RA în compartimentul 1 și CA în compartimentul 2.

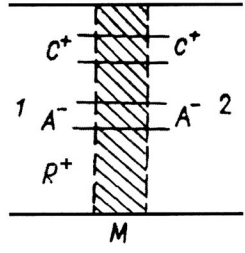


Fig. 3.4 *Interfaza a două soluții CA + RA (1) și CA (2) separate de o membrană semipermeabilă M. CA – sare solubilă, există în ambele compartimente, RA – sare organică unde ionul R^+ este cation organic cu volum mare și nu-i este permis să treacă prin membrană.*

Atât ionii C^+ și A^- solvatați cât și moleculele de solvent pot trece (difuza) prin membrană până la stabilirea echilibrului electrochimic. Din condiția de electoneutralitate avem:

$$c_+^1 + c_R^1 = c_-^1 \tag{3.63}$$

$$c_+^2 = c_-^2 = c \tag{3.64}$$

c_+, c_-, c_R sunt concentrațiile ionilor pozitivi, negativi respectiv ai cationului organic, indicii superiori reprezintă fazele, iar c este concentrația de echilibru a electrolitului în compartimentul (faza) 2.

La echilibru în soluția 1, $c_-^1 > c_+^1$ și $c_+^1 \neq c_R^1$ ceea ce conduce la concluzia că valorile concentrațiilor cationilor și anionilor față de ambele faze este diferită: $c_-^1 > c_-^2$ și $c_+^1 < c_+^2$.

Diferența acestor concentrații duce la apariția diferenței de potanțial între cele două faze care este chiar potențialul Donnan.

Aceste potențiale de membrană se pot determina cu mare exactitate dacă reușim să eliminăm potențialele de difuzie care apar la interfaza soluțiilor electrozilor de referință cu soluțiile fazelor 1 și 2.

$$Ag\,/\,AgCl, KCl\,//\,solutie1\,/\!/\!/\!/\!/\!/\!/\,solutie2\,//\,KCl, AgCl\,/\,Ag$$

membrana

Pentru deducerea potențialului de membrană, se scrie condiția de echilibru electrochimic la interfaza soluțiilor 1 și 2.

$$\mu_+^{sol1} = \mu_+^{sol2} \tag{3.65}$$

$$\mu_-^{sol1} = \mu_-^{sol2} \tag{3.66}$$

μ_- și μ_- sunt potențialele electrochimice ale ionilor C^+ și A^-. Potențialele electrochimice se pot exprima cu ajutorul potențialului chimic și Galvani (intern) φ al fazelor respective.

$$\mu_i = \mu_i + zF\varphi \tag{3.67}$$

Înlocuind în expresiile de mai sus, obținem:

$$\mu_+^{sol1} + F\varphi^{sol1} = \mu_+^{sol2} + F\varphi^{sol2} \tag{3.68}$$

$$\mu_-^{sol1} - F\varphi^{sol1} = \mu_-^{sol2} - F\varphi^{sol2} \tag{3.69}$$

μ_+ și μ_- - potențialele chimice ale ionilor pozitivi respectiv negativi φ^{sol1} și φ^{sol2} – potențialele interne (Galvani) ale fazelor 1 și 2.

Însumând cele două expresii, rezultă:

$$\mu_+^{sol1} + \mu^{sol1} = \mu_+^{sol2} + \mu_-^{sol2} \tag{3.70}$$

Știind că potențialul chimic standard al fiecărui tip de ion în cele două faze este egal, din expresia de mai sus rezultă condiția pentru echilibrul Donnan:

$$a_+^1 \cdot a_-^1 = a_+^2 \cdot a_-^2$$

sau:

$$\frac{a_+^1}{a_+^2} = \frac{a_-^2}{a_-^1} \tag{3.71}$$

a_+ şi a_- sunt activităţile ionilor C^+ şi A^-.

Din relaţiile 3.68 şi 3.69 se poate obţine diferenţa potenţialelor de membrană, E_D, dacă se scriu expresiile termodinamice ale potenţialelor chimice:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT\ln a_+ \text{ şi } \mu_- = \mu_-^0 + RT\ln a_-$$

$$RT\ln a_+^1 + F\varphi^{sol1} = RT\ln a_+^2 + F\varphi^{so2} \qquad (3.72)$$

$$E_D = \varphi^{sol1} - \varphi^{sol2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_+^2}{a_+^1} \qquad (3.73)$$

$$RT\ln a_-^1 - F\varphi^{sol1} = RT\ln a_-^2 - F\varphi^{sol2} \qquad (3.74)$$

$$E_D = \varphi^{sol1} - \varphi^{sol2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_-^1}{a_-^2} \qquad (3.75)$$

Deci potenţialul Donnan este:

$$E_D = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_+^2}{a_+^1} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_-^1}{a_-^2} \qquad (3.76)$$

Mărimile activităţilor sunt la echilibru şi se pot determina folosind relaţiile 3.71 şi respectiv 3.64.

Dacă soluţiile din cele două compartimente (faze) sunt diluate se pot folosi concentraţiile în loc de activităţi, iar expresia 3.71 devine:

$$\frac{c_+^1}{c_+^2} = \frac{c_-^2}{c_-^1} \qquad (3.77)$$

Din expresiile 3.77 şi 3.64 rezultă:

$$c_-^1 = \frac{c^2}{c_-^1} + c'_R \text{, o ecuaţie de gradul II în } c^1_-\text{.. Prin rezolvare}$$

găsim:

$$c_-^1 = \frac{c_R + \sqrt{c_R^2 + 4c^2}}{2} \qquad (3.78)$$

Înlocuind în expresia potenţialului Donnan, E_D, pe a_-^1 cu c_-^1 din expresia anterioară şi a_-^2 cu c, devine:

$$E_D = \frac{RT}{F}\ln\left[\frac{c_R}{2c} + \sqrt{\left(\frac{c_R}{2c}\right)^2 + 1}\right] \qquad (3.79)$$

Dacă $c_R >> c$ atunci:

$$E_D = \frac{RT}{F}\ln\frac{c_R}{c} \qquad (3.80)$$

Pe lângă potențialul Donnan este necesar să se țină cont și de potențialul de difuzie care apare în interiorul membranei datorat mobilităților diferite ale cationilor și anionilor prin membrană.

Electrozi membrană ion-selectivi Membranele de sticlă au fost primele membrane selective folosite la confecționarea de electrod. Electrodul de sticlă este confecționat dintr-un tub de sticlă care are la capăt un bulb de sticlă de compoziție specială, ai căror pereți sunt foarte subțiri, iar în interior se află o soluție acidă standard cu pH cunoscut. De obicei se folosește o soluție de HCl 0,1N în care se introduce un electrod de referință, Ag/AgCl (figura 3.5).

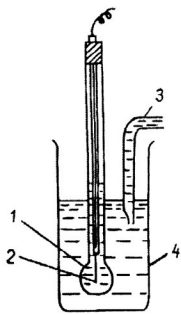


Fig. 3.5 *Electrodul de sticlă: 1-sferă de sticlă cu soluție standard, 2-conductor de argint, 3-punte electrolitică ce duce la electrodul de referință, 4-vas cu soluția de analizat.*

Electrodul de sticlă este introdus într-o soluție cu pH necunoscut. Determinarea potențialului acestui electrod se face prin cuplarea cu un alt electrod de referință, de exemplu Ag/AgCl,Cl^-, sau calomel $Hg/Hg_2Cl_2,Cl^-$.

Celula electrochimică care s-a format pentru determinarea pH-ului soluției de analizat este:

Pt / Ag / AgCl, HCl 0,1N / sticlă / soluție de studiat // KCl, AgCl / Ag / Pt

Pentru măsurarea tensiunii electromotoare a celulei electrochimice formate se folosesc aparate speciale (electrometre, pH-metre) cu rezistență mare de intrare, deoarece membrana de sticlă are o rezistență electrică foarte mare.

Diferența de potențial a celulei este:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{as} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (3.81)$$

unde a_1 este activitatea ionilor de hidrogen din soluția interioară, a_2 este activitatea ionilor de hidrogen din soluția de analizat, iar ε_{as} este un potențial de asimetrie datorată pereților interiori și exteriori ai bulbului de sticlă. Această valoare a potențialului de asimetrie este diferența de potențial la bornele celulei care conține atât soluția interioară cât și cea exterioară de aceeași concentrație, iar valoarea lui este de câțiva milivolți. Cum activitatea ionilor de hidrogen din soluția care se află în interiorul electrodului de sticlă este constantă și cunoscută atunci potențialul electrodului de sticlă se poate scrie:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st}^{0} + \frac{RT}{F} \ln a_2 \qquad (3.82)$$

unde $\varepsilon_{st}^{0} = \varepsilon_{as} - \frac{RT}{F} \ln a_1$ - este potențialul standard al electrodului de sticlă și se determină folosind soluții cu pH-uri cunoscute.

La pH-uri mari ale soluțiilor de analizat se observă abateri de la această ecuație. Valoarea abaterilor depinde de tipul sticlei (compoziția ei), de natura cationilor soluției și se denumesc erori alcaline ale electrodului de sticlă. Și în medii puternic acide (pH-uri mici) panta dreptei ε_{st}-pH nu coincide cu cea prezisă de expresia matematică dedusă.

Electrodul de sticlă poate fi utilizat în diverse medii: soluții colorate, tulburi, în medii care nu posedă solutii tampon, în apropierea punctului de neutralizare când potențialul electrodului de sticlă, ε_{st}, se stabilizează foarte repede.

Acest potențial de membrană care apare este rezultatul proprietăților schimbătoare de ioni ai sticlei. Cationii metalelor alcaline (Na^+, K^+) care intră în compoziția sticlei se schimbă cu ionii de hidrogen din soluție.

$$K^+(\text{sticla}) + H^+(\text{solutie}) \Leftrightarrow H^+(\text{sticla}) + K^+(\text{solutie})$$

Interfaza sticlă-soluție este permeabilă numai pentru cationi. Acest schimb care în final conduce la un echilibru, apare pe ambele fețe ale membranei de sticlă. Acest schimb se petrece numai în primele straturi ale sticlei. Conductibilitatea spațiului dintre aceste straturi de o parte și de alta a membranei de sticlă este asigurată de

ionii metalului alcalin (K^+) existenți în compoziția sticlei. Cum în partea interioară a membranei, echilibrul realizat rămâne constant, vom analiza numai echilibrul pe partea exterioară a membranei de sticlă. Considerăm că numărul locurilor pe suprafața exterioară a membranei de sticlă unde are loc schimbul ionic este constant. De aceea suma activităților ionilor de potasiu și hidrogen în sticlă este constant:

$$a^{st}_{K^+} + a^{st}_{H^+} = a \tag{3.83}$$

Echilibrul este dat de constanta de echilibru:

$$K = \frac{a^{st}_{H^+} \cdot a^{st}_{K^+}}{a_{H^+} \cdot a_{K^+}} \tag{3.84}$$

Din cele două relații obținem:

$$\frac{a_{H^+}}{a^{st}_{H^+}} = \frac{a_{K^+} + K \cdot a_{H^+}}{K \cdot a} \tag{3.85}$$

Înlocuind raportul celor două activități în expresia potențialuli Donnan cu membrul drept al expresiei 3.85, rezultă:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(K a_{H^+} + a_{K^+}\right) \tag{3.86}$$

Această ecuație a fost obținută de B.P.Nicolski.

Pentru medii acide și neutre, când $K \cdot a_{H^+} >> a_{K^+}$, atunci:

$$\varepsilon_{st} = const_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \tag{3.87}$$

electrodul este selectiv numai pentru ionii de hidrogen.

În medii bazice, când $a_{K^+} >> K \cdot a_{H^+}$, potențialul electrodului de sticlă devine:

$$\varepsilon_{st} = const_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{K^+} \tag{3.88}$$

și este selectiv numai pentru ionii K^+, potențialul nu depinde de pH.

Introducând în compoziția sticlei oxizi de aluminiu și bor se mărește funcția sa cationică. Așa s-a reușit crearea de noi electrozi de sticlă cation-sensibili cu ajutorul cărora se poate determina activitatea ionilor de Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, Tl^+, Li^+, Cs^+ și chiar cationic organici. Caracteristic acestor electrozi este selectivitatea lor definită prin posibilitatea determinării cantitative a ionilor respectivi în prezența altor ioni.

Problema fundamentală în obținerea electrozilor membrană ion-selectivi este aceea de a găsi membrane semipermeabile solide sau lichide.

În măsurătorile cu aceşti electrozi trebuie eliminată posibilitatea reacţiilor dintre componenţii soluţiilor de analizat şi membrană sau reacţiile cu electrodul de referinţă.

Aceşti electrozi ion selectivi trebuie să fie calibraţi la interval nu prea mare de timp, deoarece potenţialul standard ε^0 este caracteristic pentru fiecare tip de electrod şi se poate modifica în timp.

Numărul electrozilor ion-selectivi este foarte mare şi în continuă creştere, o clasificare a lor este greu de realizat.

Electrozii cu membrane schimbătoare de ioni lichide constau din purtători de ioni mobili (agenţi - ion complexant) dizolvaţi într-un solvent nemiscibil cu soluţia de analizat. Ligandul sau agentul complexant formează cu ionul de analizat un ion complex pe care-l transportă prin membrana lichidă. De exemplu pentru ionul K^+ se foloseşte drept complexant antibioticul valinomicină, care are o selectivitate remarcabilă pentru K^+.

Electrozi cu membrane eterogene.Se mai numesc şi electrozi Pungor. Membrana este formată din săruri insolubile ale ionilor care se dozează înglobate într-o matrice de cauciuc siliconic. Sare este în proporţie de 50-60%. Mecanismul constă în transportul ionilor între cristale care sunt în contact cu matricea.

Electrozi cu membrane polimerice.Aceste tipuri de electrozi se folosesc la dozarea gazelor (CO_2, O_2, etc.). Transportul se face prin spaţiile din reţeaua polimerului de către moleculele neutre ale gazului.

Pentru aceşti electrozi se utilizează membrane schimbătoare de ioni ce rezultă din polimeri fluoruraţi.

3.7 Pile galvanice. Determinarea forţei electromotoare

O pilă galvanică se obţine prin asocierea a doi electrozi. Caracteristica cea mai importantă a unui element galvanic este tensiunea electromotoare (t.e.m.). Prin măsurarea t.e.m. a unui element galvanic putem determina pH-ul, factorii de activitate, activităţi chimice, solubilitatea unor substanţe greu solubile, etc.

Principiul măsurării t.e.m. prin metoda compensatiei este arătat în figura 3.6.

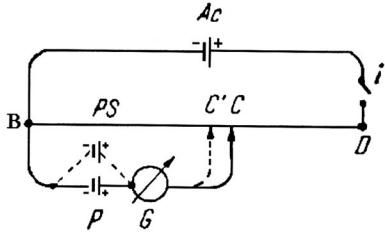


Fig. 3.6 *Măsurarea t.e.m. prin metoda compensației.*

Acumulatorul Ac este legat în opoziție cu elementul galvanic de cercetat. Cu cursorul C se caută o poziție pentru care galvanometrul G nu indică trecerea curentului electric. În această poziție, t.e.m., a elementului galvanic este echilibrată de căderea de potențial între punctele B și C, care este proporțională cu lungimea firului calibrat. Tensiunea electromotoare a acumulatorului nu rămâne constantă în timp, din această cauză se preferă un element galvanic standard care are o t.e.m. stabilă, E_{PS} și reproductibilă. Notăm noua poziție a cursorului cu C', corespunzătoare echilibrării t.e.m. a acumulatorului cu t.e.m. a elementului galvanic standard. În urma acestor echilibrări a t.e.m. a acumulatorului cu t.e.m. a elementului galvanic standard și respectiv a elementului galvanic de studiat avem următoarele egalități de rapoarte:

$$\frac{E_{AC}}{E_P} = \frac{BD}{BC} \quad 3.89) \qquad \text{și} \qquad \frac{E_{AC}}{E_{PS}} = \frac{BD}{BC'} \quad (3.90)$$

din care rezultă:

$$\frac{E_P}{E_{PS}} = \frac{BC}{BC'} \qquad (3.91)$$

$$\text{respectiv: } E_P = E_{PS}\frac{BC}{BC'} \qquad (3.92)$$

Practic t.e.m. a unui element galvanic se măsoară cu ajutorul unor potențiometre care indică direct valoarea ei.

Valoarea t.e.m. a unui element galvanic este dată de diferența între potențialele ε_+ și ε_- ale electrozilor care alcătuiesc pila:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- \qquad (3.93)$$

3.7.1 Exemple de elemente galvanice

Elementul galvanic Daniell-Iacobi format dintr-o bară de cupru introdusă în soluție de sulfat de cupru și o bară de zinc imersată în soluție de sulfat de zinc

$$(-)Zn / Zn^{2-} // Cu^{2-} / Cu(+)$$

care în timpul funcționării are loc următoarea reacție:

$$Zn + Cu^{2-} \Leftrightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad \text{(III.25)}$$

Electrodul de zinc este reversibil în raport cu ionii de zinc, iar electrodul de cupru este reversibil în raport cu ionii de cupru.

Forța electromotoare a acestui element galvanic este:

$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$.

$$\varepsilon_+ = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \qquad (3.94)$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \qquad (3.95)$$

de unde

$$E = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \qquad (3.96)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}; \qquad (3.97)$$

$$E^0 = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

La trecerea prin element galvanic a zF coulombi, sub căderea de potențial maximă, travaliul electric maxim efectuat de reacție este zFE și este egal cu scăderea de entalpie liberă $-\Delta G$ ce însoțește reacția. În realitate este mai mic atunci când pila debitează curent, datorită fenomenului de polarizare a electrozilor, fenomen care duce la deplasarea potențialelor de electrod față de cele de echilibru.

Un alt exemplu de element galvanic cu mari utilizări practice începând cu a doua jumătate a secolului XX este cel cu gaze: H_2 - O_2.

Lanțul electrolitic este:

$$(-)Pt, H_2 / \underset{sol}{KOH} / O_2, Pt(+)$$

Reacțiile care au loc la cei doi electrozi de platină sunt:

La anod $(-)H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ (III.26)

La catod $(+)\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (III.27)

Suma celor două reacții de electrod dă reacția totală care are loc în timpul funcționării elementului galvanic:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O = 2H^+ + 2OH^- \qquad \text{(III.28)}$$

a cărei f.e.m. este:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P_{H_2}\cdot P_{O_2}^{1/2}\cdot a_{H_2O}}{a_{H^+}^2\cdot a_{OH^-}^2} \qquad (3.98)$$

cum $a_{H^+}\cdot a_{OH^-} = K_W$ - produsul ionic al apei și $a_{H2O} = 1$, expresia devine:

$$E = E_1^0 - \frac{RT}{2F}\ln K_W^2 + \frac{RT}{2F}\ln P_{H_2}P_{O_2}^{1/2} \qquad (3.99)$$

$$E_1^0 - \frac{RT}{F}\ln K_W = E^0 \qquad (3.100)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln P_{H_2}\cdot P_{O_2}^{1/2} \qquad (3.101)$$

Valoarea t.e.m. standard, E^0, a acestui element galvanic este:

$$E^0 = \varepsilon^0{}_{H^+/H_2} + \varepsilon^0{}_{OH^-/O_2} - \frac{RT}{F}\ln 10^{-14} = 0 + 0{,}41 - 0{,}059(-14) = 1{,}24\,V$$

de unde:

$$E = 1{,}24 + 0{,}03\lg P_{H_2}P_{O_2}^{1/2} \qquad (3.102)$$

Se observă că tensiunea electromotoare a acestei surse de curent nu depinde de pH, deci are aceeași valoare în apă pură, soluții acide sau bazice. În același timp depinde de presiunea celor două gaze.

Un alt element galvanic folosit la compararea unor t.e.m. și la calibrarea unor circuite de măsurare a t.e.m. este elementul Weston. Acest element oferă mari avantaje datorită utilizării, la confecționarea lui sefoloseste o singura solutie de electrolit. Lanțul electrolitic este:

$$(-)Hg, Cd(12\%Cd)/CdSO_4/Hg_2SO_4/Hg(+)$$
$$\text{sol.sat.} \quad \text{solid}$$

Electrozii sunt din amalgam de cadmiu și mercur aflați în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și respectiv cu un precipitat de sulfat mercuros. Cristalele de sulfat de cadmiu acoperă electrodul de amalgam, iar cel de sulfat mercuros pe cel de mercur. Electrodul din stânga este reversibil în raport cu ionii de cadmiu, iar cel din dreapta în raport cu ionii sulfat.

$$(-)Cd \rightarrow Cd^{2-} + 2e \qquad \text{(III.29)}$$

$$(+)Hg_2SO_4 + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-} \qquad \text{(III.30)}$$

Pe baza reacțiilor prezentate și a potențialelor de electrod se obține ecuația t.e.m. a elementului Weston.

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \qquad (3.103)$$

Pentru elementul Weston s-a găsit și o ecuație mai simplă:

$$E_W = 1{,}0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20) \qquad (3.104)$$

unde t este temperatura în ^0C a mediului ambiant.

3.7.2 Elemente galvanice de concentrație

Atunci când t.e.m. se datorează diferenței de concentrație a unei specii metalice la cei doi electrozi imersați într-o soluție comună de electrolit sau diferenței de concentrație a soluțiilor formate din același electrolit și aflate în contact cu electrozi identici avem elemente galvanice de concentrație.

Considerăm elementul galvanic cu amalgam de taliu:

$$(-)Tl, Hg / TlNO_3 / Tl, Hg(+)$$

$$a_1 \qquad a_2$$

unde activitatea taliului în amalgam este diferită $a_1 > a_2$.

Reacțiile la electrozi sunt:

$$(-)\ Tl, Hg = Tl^+ + e + Hg \qquad \text{(III.31)}$$

$$(+)Tl^+ + e + Hg = Tl, Hg \qquad \text{(III.32)}$$

iar reacția electromotric activă este:

$$Tl \Leftrightarrow Tl^+ + e \qquad \text{(III.33)}$$

iar in final taliul se transportă de la electrodul negativ la celălalt. T.e.m. se determină din diferența celor două potențiale de electrod:

$$\varepsilon_- = \varepsilon^0_{Tl^+/Tl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Tl^+}}{a_1} \qquad (3.105)$$

$$\varepsilon_+ = \varepsilon^0_{Tl^+/Tl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Tl^+}}{a_2} \qquad (3.106)$$

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.107)$$

La elementele galvanice alcătuite din electrozi cu diferență de concentrație ai unei specii metalice, t.e.m. standard, E^0, este zero. Cele două potențiale standard ale electrozilor sunt egale și de semn contrar.

Mai frecvente sunt elementele galvanice formate din aceiași electrozi, dar soluțiile de electrolit au concentrații diferite. Se constată că f.e.m. a acestor elemente galvanice este unică, iar potențialul de joncțiune sau difuzie care apare la interfaza celor două soluții de electrolit are influență.

De exemplu:

$$(+)Ag / AgNO_3 // AgNO_3 / Ag(-)$$

$$a_1 > a_2$$

Polul pozitiv al acestui element galvanic este electrodul imersat în soluția mai concentrată. Ea funcționează în sensul egalării celor două concentrații, ceea ce înseamnă că din soluția cu activitate mai mare a_1 se vor depune ionii de argint (se reduc) de electrod – pol pozitiv, iar în cealaltă soluție vor trece ionii de argint în soluție prin oxidarea electrodului de argint – pol negativ.

$$(+)Ag^+ + e = Ag \qquad \text{(III.34)}$$

$$(-)Ag = Ag^+ + e \qquad \text{(III.35)}$$

Potențialele celor doi electrozi sunt:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_1 \qquad (3.108)$$

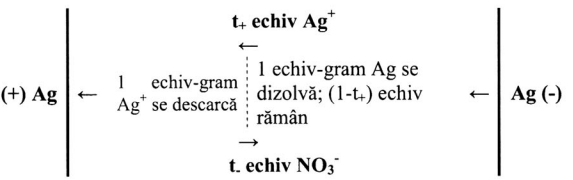
$$\varepsilon_- = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_2 \qquad (3.109)$$

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.110)$$

La expresia scrisă trebuie adăugat și potențialul de joncțiune care pentru a-l determina trebuie să luăm în considerare și transportul curentului electric prin soluție.

În momentul închiderii circuitului argintul de la electrodul negativ începe să treacă în soluție în urma oxidării lui ca Ag^+ și difuzează spre celălalt electrod încărcat pozitiv, unde în același timp se depune (se reduce) o cantitate echivalentă de argint. În paralel o altă fracțiune de curent electric va fi transportată prin electrolit de către ionii NO_3^-, difuzând în sens contrar celor de Ag^+. Finalitate este tendința egalării concentrației celor două soluții.

Prin trecerea unui faraday de electricitate prin elementul galvanic de concentrație au loc următoarele transformări:



Din schița prezentată se observă că din soluția cu concentrația a_2 vor trece t_+ ioni gram Ag^+ în celălalt compartiment iar din soluția cu activitatea a_1 vor trece în celălalt compartiment t_- ioni gram NO_3^-, t_+ și t_- sunt numerele de transport ale ionilor respectivi.

Știind că energia necesară transportării unui mol de substanță este dată de relația:

$$A = -RT \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{3.111}$$

atunci pentru t_+ ioni gram Ag^+ și t_- ioni gram NO_3^- avem relațiile:

$$A_+ = -t_+ RT \ln \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} \quad \text{respectiv} \quad A_- = -t_- RT \ln \frac{[NO_3^-]_2}{[NO_3^-]_1}$$

cum $[Ag^+]_1 = [NO_3^-]_1 = a_1$ și $[Ag^+]_2 = [NO_3^-]_2 = a_2$ și însumând cele două expresii, avem:

$$A_t = A_+ + A_- = -t_+ RT \ln \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} - t_- RT \ln \frac{[NO_3^-]_2}{[NO_3^-]_1}$$

sau:

$$A_t = t_- RT \ln \frac{a_1}{a_2} - t_+ RT \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{3.112}$$

Exprimând numerele de transport în funcție de mobilitățile electrochimice:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad ; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

expresia de mai sus, devine:

$$A_t = \frac{u_- - u_+}{u_- + u_-} RT \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{3.113}$$

Exprimând pe A_t în unități electrostatice ($A = \varepsilon zF$), cum $z=1$ pentru cazul nostru, obținem potențialul de difuzie (joncțiune):

$$\varepsilon_d = \frac{u_- - u_-}{u_- + u_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{3.114}$$

Semnul acestui potențial de difuzie depinde de mărimea valorilor mobilităților electrochimice.

Tensiunea electromotoare reală a elementului galvanic de concentrație, E_t, este:

$$E_t = E + E_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{u_- - u_+}{u_+ + u_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_t = \frac{2u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.115)$$

Dacă mobilitățile electrochimice sunt egale ($u_+ = u_-$) atunci:

$$E_t = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.116)$$

potențialul de difuzie devine zero.

Acest potențial de difuzie, de obicei este greu de evaluat cu suficientă precizie. Din această cauză se caută posibilități să-l eliminăm cât mai mult. Unul din aceste procedee este intercalarea între cele două soluții ale electrozilor a unei soluții concentrate de electrolit format din ioni cu mobilități aproximativ egale, de exemplu clorura de potasiu.

4. STRATUL DUBLU ELECTRIC

Stratul dublu electric se întâlneşte la orice interfază care conţine sarcini mobile (electroni, ioni, dipoli orientaţi). Aceste sarcini se distribuie sub influenţa difuziei şi a gradienţilor de potenţial electric. Stratul dublu electric este zona interfazică de gosime finită, prin care apare o variaţie apreciabilă de densitate de sarcină, iar la extremităţile sale apare o diferenţă de potenţial electric.

Termenul de strat dublu este cunoscut din perioada primelor studii privind modul de aranjare al particulelor la interfază, când zona de interfază era echivalentă din punct de vedere electric cu două straturi de sarcină, unul pozitiv şi altul negativ. Azi, se ştie că situaţia este mult mai complexă, dar termenul de strat dublu s-a păstrat, într-un sens mai larg, ceva asemănător cu o interfază încărcată.

In cazul electrozilor, armăturile stratului dublu sunt localizate una pe suprafaţa metalului, iar cea de-a doua în soluţia de electrolit, încărcate cu sacini egale şi de semn opus. Pe suprafaţa metalului excedentul de sarcini se realizează prin aglomerare sau deficit de electroni în zona interfazei. Deoarece metalele au conductibilitate electrică mare nu permit existenţa unui gradient al concentraţiei electronilor în interiorul metalului, atunci excesul sau deficitul de electroni este localizat la suprafaţa fazei solide (metal). În această situaţie studiile referitoare la structura stratului dublu se referă la repartizarea (aranjarea) ionilor sau dipolilor în zona electrolitică a interfazei.

Inportanţa stratului dublu electric constă în aceea că determină apariţia unor bariere de potenţial care împiedică sau favorizează mişcarea ionilor sau a dipolilor prin el. Din această cauză el are un rol determinant în stabilirea echilibrelor de adsobţie a speciilor, în determinarea vitezei la interfaze. Este foarte important acest strat dublu electric la investigarea racţiilor electrodice, a sistemelor coloidale sau a proprietăţilor de interfază a metalelor.

Până în prezent nu există nici o tehnică care să pemită vizualizarea zonei de interfază. Modalitatea de a obţine informaţii privind modul de aranjare a particulelor în zona de interfază îl constituie elaborarea unor modele ale interfazei încărcate, care apoi sunt testate cu ajutorul unor mărimi determinate prin calcul sau cu ajutorul unor măsurători experimentale.

Dacă valorile calculate si cele determinate experimental concordă atunci validitatea modelului ales este bună. Una din mărimle folosite în acest scop este aşa numitul **exces de suprafaţă.**

Considerăm un metal imersat în soluția de electrolit. La momentul inițial (t = 0) concentrația ionilor în zona interfazei este identică cu cea din interiorul soluției. Din momentul introducerii metalului în soluția de electolit, forțele anizotrope încep să acționeze la limita de separare între metal și soluție și vor modifica distribuția particulelor în zona de interfază față de distribuția din interiorul soluției de electrolit.

După un timp, se atinge starea staționară (de echilibru), concentrația tuturor ionilor din zona de interfază ne așteptăm să fie alta față de valoarea din interiorul soluției. Va apare un gradient de concentrație, care pentru unii ioni poate fi pozitiv iar pentru alții negativ, adică pentru unii se va constata o creștere a concentrației în zona interfazei iar pentru alții o scădere față de cea din interiorul soluției. Deoarece nu se știe o modalitate de determinare a variației concentrației de la valoarea ei din interiorul soluției față de valoarea din zona interfazei, s-a propus utilizarea modificării integrale a concentrației cu distanța (figua 4.1).

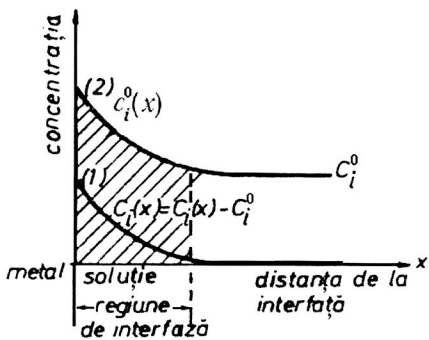


Fig. 4.1 *Variația integrală a concentrației unui ion cu distanța.*

Notăm cu c_i^0 concentrația unui ion în interiorul soluției, cu c_i concentrația la interfață. Perturbația concentrației față de valoarea din interiorul soluției la distanța x de interfață este dată de relația:

$$c_i(x) = c_i(x) - c_i^0$$

unde: $-c_i(x)$ - deplasarea concentrației reale la o anumită distanță x de interfață față de c_i^0,

$-c_i(x)$ - concentrația relă la o numită distanță x de interfață,

$-c_i^0$ - concentrația din interiorul soluției.

Se consideră că zona de interfață apare din punctul unde concentrația reală începe să aibă valori diferite față de concentrația c_i^0 din interiorul soluției.

Excesul de concentrație, Γ_i, în zona de interfață pentru o specie de ioni se determină prin integrarea perturbației concentrației speciei respective de ioni pentru tot domeniul zonei de interfață:

$$\Gamma_i = \int_0^\infty c_i(x)dx \qquad (4.1)$$

Această integrală definită se numește "excesul de suprafață Gibbs" sau exces de suprafață care poate fi pozitiv sau negativ. În figura 4.1 excesul de suprafață este aria cuprinsă între curba (1) care reprezintă variația peturbației de concentrație $[c_i(x)]$ și axele de coordonate.

Înlocuind valoarea lui $c_i(x)$ și integrând, rezultă:

$$\Gamma_i = \int_0^\infty c_i(x)dx = \frac{1}{A}\int_0^\infty c_i(x)dv = \frac{1}{A}\int_0^\infty [c_i(x) - c_i^0]dv =$$

$$= \frac{1}{A}\int_0^\infty d(\Delta n_i) = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^0}{A} \qquad (4.2)$$

unde: $-n_i$ – este numărul de ioni gram din specia i care se află în zona de interfață,

$-n_i^0$ – este numărul de ioni gram care s-ar fi aflat acolo dacă n-ar fi existat strat dublu electric (limită de fază),

-A – este suprafața interfeței.

Studiile făcute asupra stratului dublu consideră că toată substanța i aflată în zona de interfață este adsorbită și se extinde pe câteva sute de angstromi pentru soluții diluate. Cantitatea adsorbită se determină cu integrala curbei (2) figura 4.1 care reprezintă variația concentrației reale $[c_i`(x)]$ în zona de interfață (suprafața haşurată în figură).

Din această adsorbție, extinsă pe câteva sute de angstromi, interesează numai adsorbția de contact, adică numai ionii în contact direct cu metalul. Deci, cantitatea adsorbită se consideră cantitatea totală de specie i aflată în faza de exces, dar excesul de suprafață reprezintă surplusul sau deficitul de specie i din această zonă față de situația în care stratul dublu electric nu ar fi existat.

Excesul de suprafață va influența multe din proprietățile zonei de interfață deoarece aceste proprietăți depind de speciile prezente. De exemplu variația tensiunii superficiale a mercurului în contact cu o soluție apoasă de electrolit de concentrații diferite.

4.1 Obținerea și interpretarea curbelor electrocapilare

Zona interfazică apărută la contactul a două faze se deosebește printr-un exces de energie liberă în raport cu fiecare fază. Această energie raportată la unitatea de suprafață se numește tensiune superficială și depinde de diferența de potențial dintre fețele extreme ale zonei interfazice. Dependența tensiunii superficiale de diferența de potențial a stratului dublu, reprezentată grafic rezultă curba electrocapilară. Pentru astfel de studii a fost ales interfața mercur/electrolit, deoarece această interfață este ușor polarizabilă, adică își modifică ușor potențialul când este în contct cu o sursă exterioară de tensiune, fără a permite trecerea unui curent exterior prin interfață. Interfața mercur/electrolit respectă această cerință pe un domeniu de 2V. Un alt motiv ar fi starea de agregare a metalului, lichidă, pe suprafața căruia tote punctele sunt echivlente și suprafața lui este reproductibilă. Un alt avantaj al folosirii mercurului în acest studiu îl constituie ușurința cu care se determină tensiunea superficială.

Lippmann în 1877 a elaboart o instalație cu ajutorul căreia se poate demonstra dependența tensiunii superficiale, σ, a mercurului în contact cu un electrod de referință. Instalația constă dintr-un electrod capilar de mercur cufundat într-o soluție de electrolit și în contact cu un electrod de referință nepolarizabil, figura 4.2.

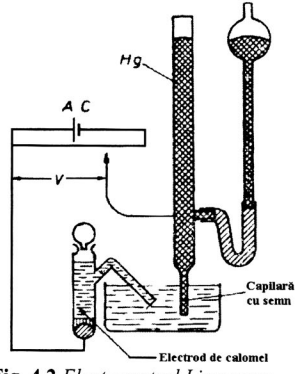


Fig. 4.2 *Electrometrul Lippmann.*

Instalația respectivă este legată la o sursă exterioară de curent continuu. Deoarece electrodul de referință fiind nepolarizabil își păstrează potențialul constant la variații ale tensiunii exterioare, atunci cel care-și modifică potențialul este electrodul capilar de mercur. Electrozii care-și modifică potențialul prin varierea potențialului aplicat se numesc electrozi ideal polarizați.

La astfel de elctrozi, la valori ridicate ale energiei de activare fluxul sarcinilor electrice prin interfața electrod/soluție este practic nul.

În timpul variației potențialului aplicat sarcinile se acumulează sau sunt eliminate de pe suprafață.

Instalația experimentală constă dintr-un tub de sticlă umplut cu mercur, la partea inferioară se termină cu o capilară prevăzută cu un semn. Acesta este legat printr-un tub flexibil de un rezervor cu mercur cu ajutorul căruia putem deplasa meniscul mercurului din capilară în așa fel încât să se găsească tot timpul la semn. În această situație înălțimea coloanei mercurului este proporțională cu tensiunea superficială a mercurului la interfața mercur/electrolit. Forța exercitată de coloana de mercur este:

$$F_g = \pi r^2 h\rho g \qquad (4.3)$$

unde: ρ este densitatea mercurului, r – raza capilarei, h – înălțimea coloanei și g – constanta gravitațională.

Forța datorată tensiunii superficiale este:

$$F_{ts} = 2\pi r\sigma\cos\theta \qquad (4.4)$$

unde: σ este tensiunea superficială și θ – unghiul de contact mercur/sticlă care-l considerăm zero. La echilibru, cele două forțe sunt egale:

$$F_g = F_{ts} \qquad (4.5)$$

din care rezultă tensiunea superficială:

$$\sigma = \frac{rh\rho g}{2} \qquad (4.6)$$

Din expresie putem spune că înălțimea coloanei de mercur constituie o măsură a tensiunii superficiale a mercurului în contact cu soluția de electrolit.

Prin măsurarea înălțimii h, pentru diferite valori ale potențialului aplicat și calculând tensiunea superficială, se poate obține grafic dependența tensiunii superficiale de potențialul aplicat rezultând curba electrocapilară, figura 4.3.

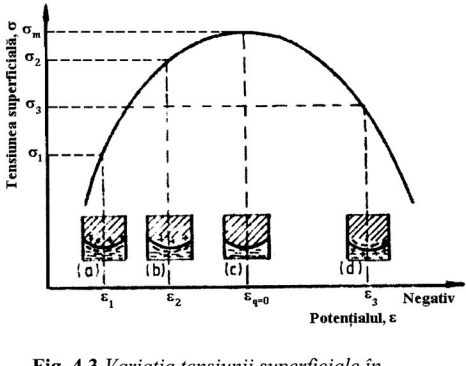


Fig. 4.3 *Variația tensiunii superficiale în funcție de potențialul aplicat mercurului.*

Dacă admitem că în absența unei tensiuni electice aplicate, suprafața mercurului este încărcată pozitiv în raport cu soluția (potențialul ε_1), pot fi explicate proprietățile electrocapilare la interfața mercur/soluție de electrolit (figura 4.3 a).

Soluția de electrolit din apropierea mercurului, conform legii electroneutralității, va avea un exces de ioni negativi pentru compensarea sarcinilor pozitive de pe suprafața mercurului. Existența sarcinilor pozitive pe suprafața metalului (mercur) duce la apariția unor forțe de respingere a ionilor pozitivi, fenomen ce conduce la micșorarea tensiunii superficiale. Deplasând potențialul spre valori mai electronegative, ε_2, conduce la neutralizarea unor sarcini pozitive de pe suprafața metalului (mercur) de către electronii furnizați de sursa de curent. Acum forțele de respingere a sarcinilor pozitive scad, tensiunea superficială va crește (figura 4.3 b), corespunzător potențialului ε_2. În soluție se va micșora proporțional numărul sarcinilor negative din soluția de electrolit în apropierea suprafeței metalului (mercurului).

Se constată că la o anumită valoare a potențialului, $\varepsilon_q = 0$, pe suprafața mercurului nu mai există sarcini pozitive deoarece au fost compensate în totalitate de către electroni, sarcina de exces pe suprafața mercurului devine nulă, la fel și cea din soluție (figura4.3 c). În acest caz tensiunea superficilă este maximă. În continuare, creșterea potențialului spre valori și mai electronegative, ε_3, determină apariția pe suprafața metalului (mercur) exces de sarcini negative (electroni), iar soluția în apropierea metalului va avea un

exces de sarcini pozitive (figura 4.3 d). Pe suprafaţa metalului (mercur) vor apare forţe de respingere între electroni, iar tensiunea superficială scade la valoarea σ_3. În concluzie, curba electrocapilară este formată dintr-o parte ascendentă ce corespunde încărcării suprafeţei metalului (mercurului) cu sarcini pozitive şi una descendentă corespunzătoare încărcării cu sarcini negative a suprafeţei metalului (mercurului).

Curbele obţinute experimental prin reprezentarea grafică a tensiunii superficiale în funcţie de tensiunea aplicată sunt curbe electrocapilare şi au forma unei parabole (figura 4.4 a).

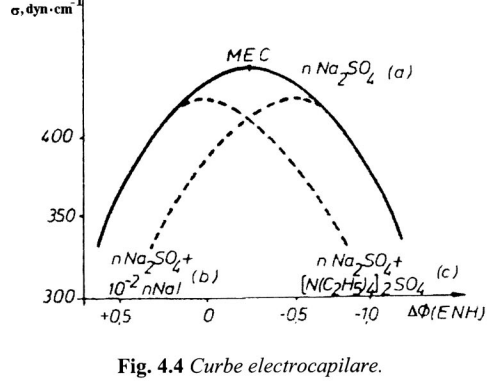


Fig. 4.4 *Curbe electrocapilare.*

Potenţialul la care valoarea tensiunii superficiale este maximă se numeşte potenţialul sarcinii nule.

Experimental se constată că tensiunea superficială mai depinde atât de concentraţia electrolitului cât şi de compoziţia lui. Prin modificarea acestor factori se constată atât deplasarea curbei electrocapilare cât şi modificarea formei.

Prin păstrarea compoziţiei electrolitului dar modificându-i concentraţia în sensul micşorării ei se observă o creştere a maximului tensiunii superficiale, în acelaşi timp se constată şi o deplasare a ei spre valori mai pozitive de potenţial. Forma curbelor electrocapilare şi mărimea maximului tensiunii superficiale diferă de la un electrolit la altul. Atunci când soluţiile de electrolit conţin anumite specii de ioni care se adsorb pe suprafaţa electrodului de metal (mercur), curbele electrocapilare sunt puternic influenţate, de exemplu curbele

electrocapilare din figura 4.4 b şi c, sunt influenţate de prezenţa anionului I^- adsorbit şi respectiv a cationului $[N(C_2H_5)_4]^+$ adsorbit. Ionii adsorbiţi pe suprafaţa mercurului se numesc "superficial activi". Se constată că anionii superficial activi deplasează maximul electrocapilarelor spre valori de potenţial mai negative prin modificarea părţii electropozitive a curbei electrocapilare, pe când cationii superficial activi deplasează maximul prin modificarea părţii electronegative a curbei electrocapilare. În concluzie, putem spune că ionii superficial activi, pozitivi sau negativi, determină o scădere a tensiunii superficiale maxime.

Un alt exemplu creşterea concentraţiei acidului clorhidric în soluţia de electrolit provoacă un efect mare pe zona pozitivă a curbelor electrocapilare (figura 4.5). Maximul tensiunii superficiale este mai mare la soluţia mai diluată.

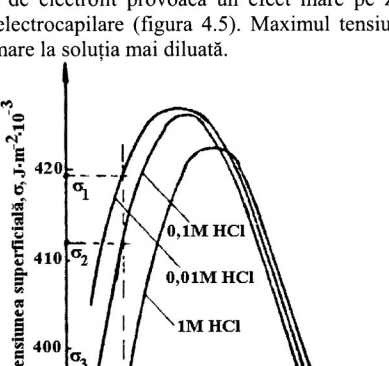


Fig. 4.5 *Influenţa concentraţiei HCl asupra formei curbelor electrocapilare.*

Dacă se admite că adrosbţia ionilor la suprafaţa metalului (mercurului) este datorată numai forţelor electrostatice atunci întradevăr s-ar modifica numai părţile ascendente ale curbei electrocapilare la adsorbţia anionilor şi respectiv al părţilor descendente la adsorbţia cationilor. În realitate numeroşi anioni şi anumiţi cationi modifică ambele părţi ale curbei electrocapilare, fenomen care ne duce la concluzia că în afara forţelor electrostatice

mai acționează și alte forțe specifice fiecărei specii de ioni, de exemplu forțele van der Waals sau forțele chimice. Ne luând în seamă aceste forțe nu s-ar putea justifica influența substanțelor organice neionizate asupra curbelor electrocapilare. Cele mai multe substanțe organice, având constanta dielectrică mai mică decât a apei, sunt îndepărătate din stratul dublu electric de către moleculele de apă. În schimb ele sunt adsorbite pe suprafața metalului (mercurului) la potențiale aflate în apropierea maximului curbei electrocapilare, modificându-i forma în această zonă.

În concluzie putem spune că în stratul dublu electric acționează atât forțe electrostatice cât și forțe de altă natură, primele provoacă atracția (adsorbția) electrostatică a ionilor iar celelalte adsorbția specifică numită și adsorbție de contact.

Reprezentând grafic concentrația cationilor și anionilor din stratul dublu electric pentru electrodul de mercur, figura 4.6, se obțin diagrame diferite, care sunt funcție de forțele ce se manifestă asupra ionilor.

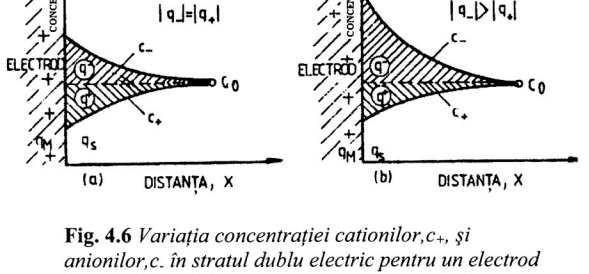


Fig. 4.6 *Variația concentrației cationilor,c_+, și anionilor,c_- în stratul dublu electric pentru un electrod (mercur); a-când se manifestă numai adsorbția electrostatică; b-când pe lângă adsorbția electrostatică se manifestă și adsorbția specifică.*

În figura 4.6a se obțin curbe simetrice deoarece se manifestă numai adsorbția electrostatică pe când în figura 4.6b se manifestă ambele adsorbții (electrostatică și specifică) din care rezultă variația excesului de anioni (c_-) și a deficitului de cationi (c_+), datorită adsorbției anionilor într-o cantitate mai mare decât cea necesară neutralizării sarcinii pozitive de pe electrod ($|q_-| > |q_+|$).

4.2 Modele privind structura stratului dublu electric

4.2.1 Modelul Helmholtz – Perrin

Modelul Helmholtz – Perrin elaborat la sfârşitul sec XIX presupune că excesul de sarcină al soluției, q_s, se află fixat într-un strat paralel cu suprafața metalului. Pe suprafața metalului se găseşte excesul de sarcină al metalului, q_M. Conform acestui model, interfața încărcată este asimilată cu un condensator plan paralel la care una din armături coincide cu planul care trece prin sarcinile de la suprafața metalului, iar cealaltă cu planul care trece prin centrul sarcinilor ionilor din soluție atraşi prin forțe electrostatice de suprafața metalului. Sarcinile pe cele două armături sunt egale şi de semn contrar. Pe baza acestui model, în figura 4.7 a este reprezentată zona de interfață. Căderea de potențial între potențialul metalului şi cel al soluției este liniar, confom acestui model (figura 4.7b).

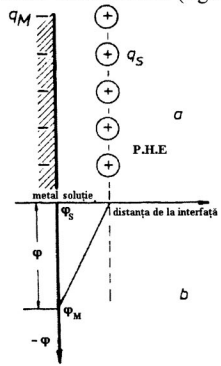


Fig. 4.7 *Distribuția sarcinilor şi variația potențialului după modelul Helmholtz – Perrin.*

Se demonstrează că modelul Helmholtz – Perrin al structurii stratului dublu ar corespunde realității dacă curbele electrocapilare ar fi parabole perfecte. În general pentru soluții de diverşi electroliți, curbele electrocapilare prezintă totdeauna o asimetrie a celor două laturi, ele fiind accentuate în prezența unor substanțe superficial active. De aici se impune concluzia că modelul preconizat nu este

corect. În același sens pledează și neconcordanța cpacității diferențiale găsită experimental cu cea calculată pe baza modelului.

Admițând acest model pentru stratul dublu, capacitatea diferențială a acestuia se obține din relația:

$$C = \frac{D}{4\pi d} \qquad (4.7)$$

unde D este constanta dielectrică a soluției dintre armăturile condensatorului presupus, iar d este distanța dintre armături.

Presupunând D și d constante, modelul condensatorului plan paralel prevede o capacitate constantă, independentă de tensiune, ceea ce este în contradicție cu datele experimentale. Structura acestui model este incompletă deoarece ia în considerare numai adsorbția electrostatică, neglijând adsorbția specifică.

În concluzie, interfata încărcată nu se comportă ca un strat dublu paralel simplu, modelul condenstorului paralel este o proximație prea simplistă.

4.2.2 Modelul Gouy – Chapman al stratului dublu difuz

La începutul sec. XX Gouy și Chapman consideră că sarcinile electrice din soluția de electrolit nu pot fi dispuse pe un strat ionic rigid cum presupune modelul Helmholtz – Perrin deoarece pe lângă forțele de atracție electrostatică acționează și forțele datorate agitației termice. Din această cauză ionii vor adopta o anumită distribuție; asupra ionilor aflați mai aproape de suprafața metalului vor acționa mai mult forțele electrostatice, iar cei mai depărtați vor fi mai mult sub influența agitației termice. Acest model se bazează pe următoarele considerente:

- suprafața este plană, de extindere nedefinită și încărcată electric neuniform;
- ionii din armătura difuză a stratului dublu sunt socotiți sarcini punctiforme distribuite după o lege exponențială de tip Boltzmann;
- solventul nu influențează stratul dublu decât prin intermediul constantei dielectrice a cărei valoare se consideră constantă în toată zona difuză;

Această teorie treatează problema distribuției ionilor (a sarcinilor), adică a potențielelor electrice care apar pe suprafața încărcată și în apropierea ei

Suprapunerea celor două forțe (electrostatică și agitația termică) face ca repartiția ionilor să aibă loc într-o manieră proprie fenomenelor de difuzie, adică densitatea sarcinii de exces din soluție

scade pe măsură ce ne depărtăm de suprafața metalului (electrodului) spre interiorul soluției de electrolit (figura 4.8a).

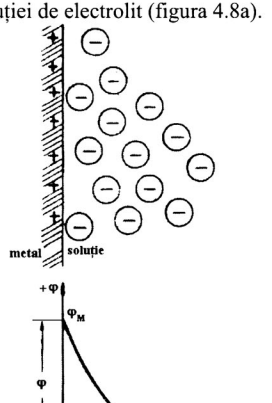


Fig. 4.8 *Distribuția sarcinilor și variația potențialului după modelul Gouy – Chapmann.*

Corespunzător acestei distribuții a ionilor din soluția de electrolit în apropierea electrodului (metalului), potențialul va scade pe măsură ce ne îndepărtăm de suprafața metalului tinzând asimptotic către valoarea corespunzătoare interiorului soluției (figura 4.8b).

Distribuția ionilor în jurul electrodului ca și variația potențialului este o presupunere calitativă. Pentru deducerea relațiilor cantitative referitoare la stratul dublu difuz, prevăzut de cest model, se face o analogie a interacțiilor ion – electrod cu cea care există între interacțiile ion – ion discutată la teoria lui Debye – Huckel; unde ionul central din interacțiunile ion – ion este înlocuit de un alt numit ion central – electrodul înconjural de ioni de semn contrar care formează atmosfera ionică în jurul electrodului.

În urma calculului se obține o expresie a potențialului care scade exponențial pe măsură ce ne depărtăm de suprafața electrodului, la distanță infinită potențialul devine zero. Totodată se constată că pe măsură ce concentrația electrolitului crește, raza atmosferei ionice scade și în consecință valoarea potențialului scade mai repede cu distanța.

Potrivit acestui model se observă o variație a capacității stratului dublu cu potențialul electrodului, dar valoarele obținute teoretic sunt în dezacord cu datele experimentale figura 4.9.

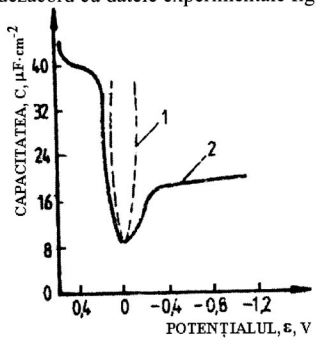


Fig. 4.9 *Curbe teoretice (1) și experimentale (2) ale variației capacității stratului dublu în funcție de potențial pentru o soluție 0,001 N NaF.*

Acest lucru nu-l prevedea modelul Helmholtz – Perrin. Din grafic se observă că la potențiale în jurul potențialului sarcinii nule se suprapun cele două curbe (teoretice și experimentale). Această neconcordanță în modelul Gouy – Chpman se datorează faptului că face abstracție de volumul propriu al ionilor, considerându-i ca puncte materiale care nu posedă decât sarcini electrice.

La soluții concentrate teoria Gouy – Chapman prevede capacități de 10 ori mai mari decât cele observate experimental.

Acest model tratează corect zona difuză a stratului dublu, adică zona în care se manifestă mai mult adsorbția electrostatică. El a contribuit, ca și modelul Helmholtz – Perrin, la perfecționarea teoriei structurii stratului dublu electric.

4.2.3 Modelul lui Stern, adsorbța în stratul dublu electric

Cele două modele prezentate se observă că se completează reciproc, adică acolo unde modelul Gouy – Chapman se dovedește a fi eficient, modelul Helmholtz – Perrin este inaplicabil și invers. Așa cum am mai prezentat, unul din neajunsurile modelului Gouy – Chapman este că ei au considerat ionii ca niște puncte materiale

lipsiți de dimensiune, ceea ce însemnă că ei se pot apropia de electrod (metal) până la x = 0.

Stern, tot în prima jumătate a sec. XX, în 1924, pleacă de la considerentul că ionii se pot apropia de electrod decât până la o anumită distanță numită distanța apropierii maxime (figura 4.10a).

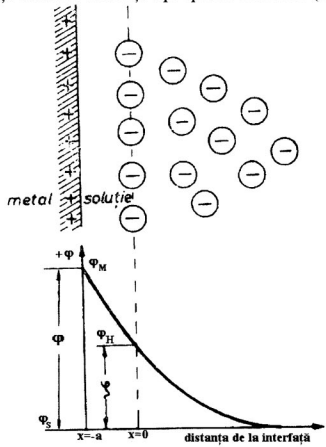


Fig. 4.10 *Distribuția sarcinilor și variația potențialului după modelul Stern.*

La această distanță maximă la care se pot apropia ionii se consideră că ei adoptă o poziție fixă, în timp ce restul ionilor care se află mai depărtați de electrod, dar tot în stratul dublu electric, sunt supuși agitației termice și vor adopta o distribuție difuză. În acestă situație, distribuția sarcinilor dublului strat electric este împărțită în două straturi: unul rigid (sau Helmholtz) cuprins între electrod și planul apropierii maxime și altul difuz care se extinde de la planul apropierii maxime și planul din soluție unde concentrația ionilor devine egală cu cea din interiorul soluției.

Și aici rămâne valabilă condiția de electroneutraliate, adică sarcina de pe suprafața electrodului este egală și de semn contrar cu cea din soluție, dică:

$$-q_M = q_S \qquad (4.8)$$

numai că sarcina totală a saluției este compusă din doi termini, unul q_H al ionilor fixați în stratul rigid (sau Helmholtz) și altul q_d al ionilor din stratul difuz.

$$q_s = q_H + q_d \qquad (4.9)$$

În această situație și diferența de potențial dintre metal și soluție poate fi divizată în doi termini:

$$\varphi_M - \varphi_s = (\varphi_M - \varphi_H) + (\varphi_H - \varphi_S) \qquad (4.10)$$

Cei doi termini din dreapta ecuației se disting prin forma variației lor cu distanța; în stratul rigid se observă o cădere liniară a potențialului (ca în cazul modelului Helmholtz – Perrin) iar în stratul difuz o cădere exponențială (conform modelului Gouy – Chapman) figura 4.10b. Căderea de potențial în stratul difuz se numește potențial electrocinetic și se notează cu ζ (zeta).

Acest potențial electrocinetic are un rol important la deplasarea relativă a celor două faze, stratul rigid se deplasează odată cu metalul – fenomene electrocinetice (electroosmoza și electroforeza).

Capacitatea diferențială a stratului dublu corespunzător acestui model se obține prin diferențierea expresiei de mai sus în raport cu sarcina electrodului.

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_S)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_S)}{\partial q_M} \qquad (4.11)$$

cum $|q_M| = |q_d|$, adică sarcina pe metal este egală cu sarcina difuză totală din soluție, putem înlocui numitorul ultimului termen cu ∂q_d, rezultând:

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_S)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_S)}{\partial q_d} \qquad (4.12)$$

Fiecare termen al acestei acuații este de fapt inversul unei capacități diferențiale, adică:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \qquad (4.13)$$

unde C este capacitatea totală a interfeței, C_H este capacitatea Helmholtz – Perrin a zonei cuprinse între metal și planul apropierii maxime, iar C_d capacitatea stratului difuz.

Se constată grafic că dependența capacității de potențial în jurul potențialului de suprafață nul prezintă o formă de V (fig.4.11).

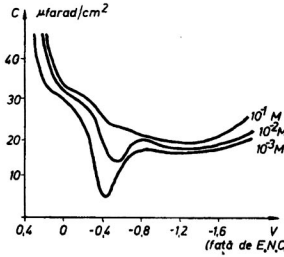


Fig. 4.11 *Forma curbelor C-V pentru concentrații ale aceluiași electrolit 10^{-3}, 10^{-2} și respectiv 10^{-1} M.*

Cu creșterea concentrației electrolitului această formă devine mai puțin pronunțată, astfel încât de la o anumită concentrație, în cazul nostru 10^{-1} M, forma în V să dispară. Această formă pronunțată, asemănător unei parabole inverse justifică influența predominantă a capacității stratului dublu difuz a cărei dependență de tensiune corespunde acestei forme.

Cu creșterea concentrației electrolitului, influența capacității stratului dublu difuz asupra capacității totale, a stratului dublu, devine tot mai mică astfel încât de la concentrații mai mari decât 10^{-1} M să devină neglijabilă.

Acest model, elaborat de Stern, prezintă rezultate concordante cu datele experimentale, dar numai în soluții care nu conțin substanțe superficial active. Aceste substanțe, în cantități extrem de mici în soluția de electrolit, determină deplasarea potențialului sarcinii nule și o deformare a curbelor electrocapilare. În aceste cazuri se impune o reconsiderare a modelului Stern.

În 1947 Grahame sugerează că ionii adsorbiți specific se apropie de suprafața metalului mai mult decât ceilalți ioni din soluție. El crează un model al stratului dublu rigid (compact) format din două planuri: unul intern (PHI) pentru ionii adsorbiți specific și altul extern (PHE) pentru ceilalți ioni (figura 4.12). Acest model permite calculul adsorbției specifice.

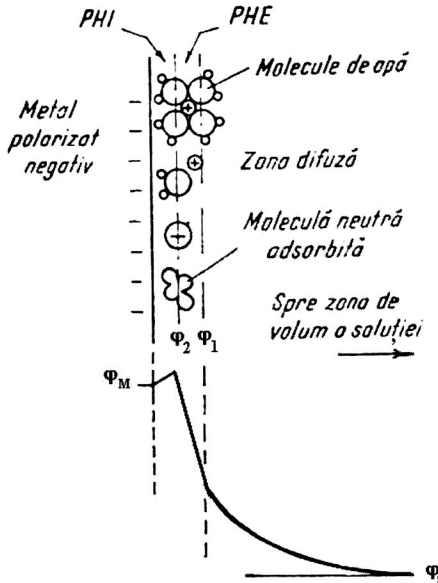


Fig. 4.12 *Modelul lui Grahame şi profilul căderii de potenţial în stratul dublu.*

Asemănător cu scindarea stratului Helmholtz în intern şi extern făcută de Grahame şi capacitatea C_H se poate scinda în două părţi. Presupunerea existenţei aceleiaşi căderi de potenţial φ, pentru poziţia minimei distanţe la electrod nu este riguros valabilă pentru anioni şi cationi. Deoarece anionii sunt mult mai polarizabili şi au afinităţi specifice ca liganzi superficial adsorbiţi la unele suprafeţe metalice, se pot apropia mai mult de metal decât cationii solvataţi, la un potenţial dat. Din cauza aceasta, potenţialul φ, nu are aceeaşi valoare pentru anioni şi cationi. Este convenabil notarea cu φ_2 a potenţialului în zona de minimă distanţă şi adsorbţie specifică a anionilor.

Din această cauză, un model satisfăcător al stratului dublu electric trebuie să ia în considerare dimensiunile ionilor adsorbiţi şi

interacțiunile de chemosorbție specifică ce se exercită între ioni și suprafața metalului.

Cu toate că, față de cel elaborat de Helmholtz, modelul lui Stern și Grahame este mult perfecționat, totuși el nu explică efectele dipolilor de solvent adsorbiți, care contribuie cu o valoare apreciabilă la căderea de potențial în zona cuprinsă între suprafața metalului și planul φ_2.

4.2.4 Modelul lui Bockris – Devanathan – Muller

În primele lucrări apărute asupra stratului dublu electric, constanta dielectrică s-a considerat ca fiind cea corespunzătoare soluției. La interfața metal – soluție, în imediata vecinătate a suprafeței metalice, s-a constatat că valoarea câmpului are valori apreciabile 10^5-10^7 V/cm, capabil să determine o saturație dielectrică sau efecte de orientare echivalente cu cele care apar în primul strat de hidratare a ionilor. Totodată apare orientarea specifică a moleculelor de solvent la interfața metal / soluție determinată de interacțiunile chimice ce însoțesc adsorbția solventului, foarte mare la metalele tranziționale, care este responsabilă și de o depresiune a constantei dielectrice.

Din datele experimentale referitor la variația capacității electrodului de mercur în funcție de potențial, se observă că de la o anumită valoare negativă a potențialului, capacitatea rămâne constantă, aproximativ 160 mF/m^2, pe un interval de potențial de 1000 mV (de la –800 mV la –1800 mV). Această valoare de 160 mF/m^2 s-a numit **capacitatea stratului dublu.** Studiile făcute asupra efectelor de saturare a constantei dielectrice au dus la concluzia că sunt semnificative în zona difuză a stratului dublu și apreciabile în zona câmpurilor intense din jurul suprafeței electrodului.

Toate modelele stratului dublu electric, chiar și forma perfecționată de Grahame sunt neconcordante cu unele rezultate experimentale. De exemplu, capacitatea stratului dublu pe merucr la potențiale catodice ridicate este independentă de dimensiunea cationilor pentru seria metalelor alcaline și alcalino-pământoase; adsorbția specifică a anionilor nu se explică ușor prin proprietățile lor; de exemplu gradul de adsorbție al anionilor, care depinde de sarcina superficială, prezintă o inflexiune la sarcini pozitive moderate; existența unui maximum de sarcină sau de potențial de partea pozitivă a sarcinii capacitive, nu a fost explicat în mod satisfăcător.

O pate din aceste nepotriviri, inclusiv constanța capacității stratului dublu pe un interval de potențial încearcă să le explice

modelul elaborat de Bockris, Devanathan şi Muller în 1963 (figura 4.13).

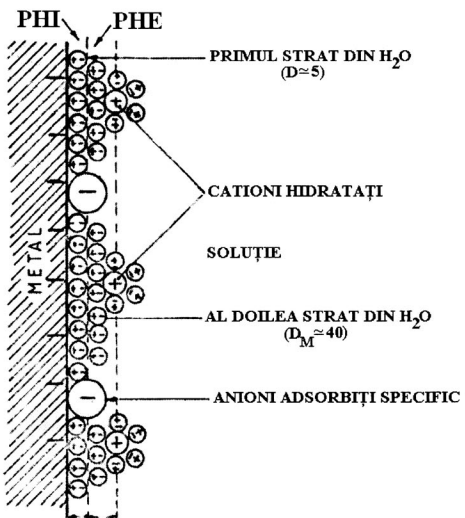


Fig. 4.13 *Modelul stratului dublu electric după teoria lui Bockris – Devanathan – Muller.*

Conform acestui model, la suprafaţa metalului încărcat negativ se află un rând de molecule polare de apă orientate cu polul negativ spre soluţie şi pozitiv spre suprafaţa metalului. Tot în acest rând pătrund şi anionii adsorbiţi specific. Prin centrul anionilor trece planul intern Helmholtz (PIH). Urmează al doilea strat de molecule de apă legate mai slab de electrod şi cationii hidrataţi prin centrul cărora trece planul extern Helmholtz (PEH).

Modelul prezentat în figura 4.13 corespunde numai părţii compacte a stratului dublu electric, zona difuză este identică cu cea prezentată în modelul Stern, cu deosebirea că ionii sunt hidrataţi. Acest model are marele merit că scoate în evidenţă existenţa

moleculelor de solvent în stratul dublu, celelalte modele au neglijat acest lucru.

Stratul compact format din moleculele de apă orientate şi adsorbite pe suprafaţa metalului, din anionii adsorbiţi specific şi cationii hidrataţi poate fi comparat cu doi condensatori montaţi în serie cu capacitatea totală C. Modelul poate explica dependenţa capacităţii de dimensiunile cationilor. Pentru aceasta se consideră că valoarea inversă a capacităţii totale C este formată din doi termeni corespunzători celor două zone ale stratului dublu electric cu constantele dielectrice $D_{H_2O}(\approx 6)$ pentru primul strat corespunzător moleculelor de apă şi anionilor adsorbiţi specific şi $D_H(\approx 30{,}40)$ pentru stratul al doilea care conţine al doilea rând de molecule de apă şi cationii hidrataţi:

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_{H_2O}}+\frac{1}{C_H}=\frac{4\pi\delta_{H_2O}}{D_{H_2O}}+\frac{4\pi(\delta-\delta_{H_2O})}{D_H} \qquad (4.14)$$

unde δ_{H_2O} este grosimea stratului intern de molecule de apă orientate iar δ este distanţa medie ce separă ionii adsorbiţi prin forţe electrostatice (cationii hidrataţi) de suprafaţa metalului.

Diferenţa $\delta-\delta_{H_2O}$ este grosimea stratului de molecule de apă din al doilea rând şi cationi hidrataţi (grosimea stratului extern Helmholtz). Aceste distanţe sunt greu de definit.

Dacă $D_H/D_{H_2O}>>1$, capacitatea totală C devine independentă de grosimea stratului, δ, şi deci de raza ionică ceea ce ne arată independenţa capacităţii stratului fix de tip Helmholtz de natura cationului. Capacitatea va fi determinată în principal de caracteristicile stratului intern Helmholtz format din molecule de apă orientate.

4.3 Fenomene electrocinetice

Atunci când se deplasează una din cele două faze ale stratului dublu electric, una de-a lungul celeilalte, apar fenomenele electrocinetice. Aceste fenomene se pot explica cu ajutorul modelelor lui Gouy şi Stern. În stratul fix de tip Helmholtz ionii sunt fixaţi pe faza solidă (metal) formând un strat imobil, iar ionii din stratul difuz sunt mult mai mobili şi se extind în interiorul fazei lichide. La deplasarea fazelor, care se ating una pe alta, stratul compact rămâne fixat pe electrod şi se va deplasa odată cu deplasarea electrodului, pe când stratul difuz se detaşează de stratul compact şi se va deplasa odată cu faza lichidă. Atunci când cele două faze se vor deplasa una

față de alta, sistemul nu mai este neutru, ci va fi încărcat la un potențial ζ (zeta). Acest potențial care apare la deplasarea celor două faze se numește potențial electrocinetic sau zeta. Experimental s-a observat că strat dublu electric se formează și pe suprafețe nemetalice ca; sticla, porțelan, argilă, oxizi, sulfuri metalice, etc.

Mecanismul formării stratului dublu electric în aceste cazuri constă în adsorbția specifică pe suprafața corpului solid, de exemplu a anionilor, conferindu-i suprafeței sarcină negativă care va exercita o atracție electrostatică asupra cationilor din soluție. Deoarece acționează și agitația termică în sens opus forței electrostatice, ionii pozitivi sunt distribuiți în soluție în două straturi, unul compact și altul difuz (figura 4.14).

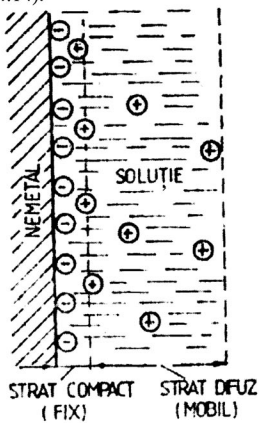


Fig. 4.14 *Structura stratului dublu electric pe suprafețe nemetalice.*

În figura 4.14 se observă că de la limita extremă a stratului compact, legătura dintre ionii din soluție (cationii) și suprafața corpului solid este foarte slabă astfel încât soluția la deplasare ia cu ea sarcinile electrice existente în acest strat difuz. Potențialul electrocinetic apare numai la deplasarea reciprocă a fazelor lichidă și solidă.

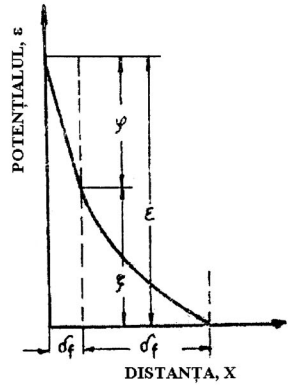


Fig. 4.15 *Variația potențialului în interiorul stratului dublu electric.*

Fenomenele electrocinetice în care intervine potențialul zeta sunt: electroosmoza, electroforeza, potențialul de curgere și potențialul de migrare.

Electroosmoza este fenomenul de deplasare a unui lichid în raport cu o suprafață solidă, în urma aplicării unui gradient de potențial. Deplasarea lichidului este spre anod dacă stratul difuz este încărcat negativ, dacă este încărcat pozitiv se va deplasa spre catod. Fenomenul poate fi demonstrat calitativ și cantitativ cu ajutorul dispozitivului din figura 4.16.

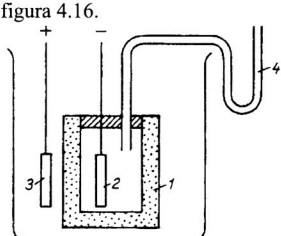


Fig. 4.16 *Dispozitiv pentru demonstrarea fenomenului de electroosmoză; 1-cilindru poros, 2 și 3-electrozi, 4-tub manometric.*

Dispozitivul este format dintr-un vas de argilă (cilindru poros) umplut cu o soluție apoasă diluată de electrolit. În cilindru se introduce un electrod prin dopul care astupă vasul și totodată un tub manometric de sticlă. Vasul la rândul lui este introdus într-un alt vas care conține aceeași soluție și al doilea electrod. Cei doi electrozi sunt legați la o sursă de curent continuu. Dacă la trecerea curentului suprafețele capilarelor se vor încărca negativ, în tubul manometric se va ridica nivelul lichidului. Are loc un proces de producere a mici presiuni la trecerea curentului electric între cei doi electrozi despărțiți de peretele poros.

Pentru a calcula volumul de lichid care trece prin cilindrul poros, se pleacă de la viteza de deplasare a lichidului, u, printr-o capilară de rază r, sub un câmp de 1V/cm dată de expresia:

$$u = \frac{q_s}{4\pi\eta r} \tag{4.15}$$

unde η este vâscozitatea, q_s este sarcina efectivă care se determină considerând capilara a fi un condensator cilindric de capacitate:

$$C = \frac{q_s}{\zeta} \tag{4.16}$$

dar capacitatea într-un mediu cu constanta dielectrică D este:

$$C = rD$$

de unde:

$$q_s = Dr\zeta \tag{4.17}$$

Introducând pe q_s relația 4.15, obținem:

$$u = \frac{Dr\zeta}{4\pi\eta r} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \text{ [cm/s]} \tag{4.18}$$

Cu ajutorul acestei expresii se poate calcula volumul de lichid, V, care trece prin capilară în unitatea de timp și la o intensitate de câmp, E, V/cm:

$$V = \pi r^2 uE = \frac{\pi r^2 D\zeta E}{4\pi\eta} = \frac{r^2 D\zeta E}{4\eta} \tag{4.19}$$

Dacă dispozitivul (vasul) de ceramică poros are n capilare, secțiunea totală va fi: $s = n\pi r^2$ și:

$$V = \frac{nr^2 D\zeta E}{4\eta} \tag{4.20}$$

sau pentru capilare de lungime l, expresia devine:

$$V = \frac{nr^2 D\zeta E}{4\eta l} \tag{4.21}$$

expresie cu ajutorul căreia putem determina potențialul zeta, măsurând volumul, V. În general, valorile potențialului zeta nu sunt mari, depind foarte mult de natura și concentrația electroliților dizolvați în apă, așa cum se observă din tabelul 3.2.

Tabel 4.1

Valorile potențialului zeta la limita sticlă-apă.

Concentrația 10^3 mol/l	Potențialul ζ la suprafața sticlei, mV	
	Soluție NaCl	Soluție HCl
0	-71,5	-71,5
5	-42,4	-0,8
10	-33,9	+0,8
20	-29,6	+0,5

Se observă că la creșterea concentrației ionilor de hidrogen apare nu numai o variație a potențialului zeta ci chiar schimbarea sarcinii suprafeței. Poziția în care suprafața nu este încărcată se numește punct izoelectric.

Electroosmoza se folosește în tehnică la deshidratarea argilelor, caolinului și turbei. Este eficientă îndepărtarea apei când drenajul natural este prea lent. Este eficientă de exemplu la eliminarea igrasiei din zidurile clădirilor. În industria ceramică, pentru a nu se lipi caolinul de matriță se aplică o tensiune de 200V care atrage apa prin electroosmoză, procesul se numește lubrifiere electrică. Prin electroosmoză se impregnează mai repede unele materiale poroase (țesături, lemn, tăbăcirea pieilor, etc).

Electroforeza. Electroforeza este o metodă analitică de separare a particulelor sau ansamblurilor de particule încărcate electric și dispersate într-un lichid, sub acțiunea unui câmp electric uniform aplicat din exterior. Metoda constă în deplasare sau migrare diferențială a diferitelor specii de particule într-un câmp electric.Deplasarea se face spre unul din electrozi (anod sau catod), în funcție de natura sarcinii cu care sunt încărcate particulele (negative sau respectiv pozitive). Intre electrozi și particulele supuse separării, nu se petrec reacții chimice.

Aparatele de studiat fenomenul sunt foarte diversificate, unul din acestea, simplificat, este prezentat în figura 4.17.

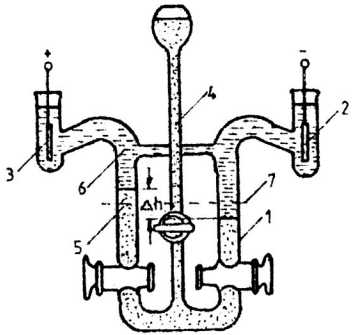


Fig. 4.17 *Aparat pentru demonstrarea fenomenului de electroforeză.*

Electrozii folosiţi nu se introduc în soluţia coloidală, ci într-un alt lichid secundar, pentru a se evita depuneri de particule coloidale pe suprafaţa electrozilor. Când aparatul nu este supus tensiunii exterioare, limitele de separare între lichidul secundar şi soluţia coloidală sunt la acelaşi nivel. Când aparatul este legat la sursa de curent continuu, într-unul din braţe se observă o ridicare a limitei de separare, iar în celălalt ridicarea lui. Diferenţa de nivel Δh, care apare după un interval de timp bine definit, foloseşte la determinarea vitezei electroforetice, u_e, [cm/Vs].

$$u_e = \frac{\Delta h}{Ut} \tag{4.22}$$

care introdusă în expresia potenţialului zeta dedus din 4.8 conduce la expresia:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u_e}{D} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ volţi} \tag{4.23}$$

unde: η – vâscozitatea soluţiei coloidale,
D – constanta dielectrică.

Vitezele electroforetice sunt de acelaşi ordin de mărime cu al ionilor şi nu depind de sarcinile particulelor şi nici de dimensiunile lor. Electroforeza se aplică la separarea fazelor disperse din suspensii, emulsii sau soluţii coloidale. De exemplu, separarea cauciucului, vopsirea electroforetică a metalelor, purificarea argilei şi caolinului, separarea proteinelor, etc..

Potențial de curgere. Când un lichid este presat printr-o capilară sau un corp poros, la capetele lor se obține o diferență de potențial numit potențial de curgere care se opune curgerii lichidului prin capilară sau pori. Apariția acestui potențial se explică la fel ca și electroosmoza prin prezența stratului dublu electric. Dacă presiunea aplicată, P, în atmosfere și ζ în volți avem:

$$\zeta = 4\pi\eta\lambda\frac{\Delta\varphi}{PDl}\cdot 9\cdot 10^{11} \qquad (4.24)$$

unde: λ este conductivitatea soluției; D – constanta dielectrică a soluției; l – lungimea capilarei; η – vâscozitatea soluției; $\Delta\varphi$ – diferența de potențial între electrozii aflați la capetele capilarei. Valorile potențialelor de curgere variază între –200 și +100 mV, iar curenții de curgere corespunzători sunt de ordinul 10^{-9} – 10^{-4} A. Potențialul de curgere este puțin aplicat. În unele lucrări este prezentat rolul deosebit de important al potențialului de curgere în diverse procese biologice (curgerea sângelui în vene și artere, producerea de biocurenți, etc.).

Potențial de migrare. Potențialul de migrare sau de sedimentare se cunoaște și ca efectul Dorn, după numele celui care l-a studiat. Acest fenomen care este de fapt inversul electroforezei se petrece când particulele solide suspendate într-un lichid sunt forțate să se deplaseze sub acțiunea unui câmp gravitațional, ultrasonic sau centrifugal. În acest fel în direcția de deplasare a particulelor solide ia naștere un câmp electric și se poate măsura o diferență de potențial între doi electrozi introduși în suspensie. Această diferență de potențial se numește potențial de sedimentare a cărei valoare este dată de relația:

$$\varphi_s = \frac{D\zeta}{3\eta\lambda}r^3(\rho-\rho')cg \qquad (4.25)$$

unde r este raza particulei care se depune; c – concentrația particulelor; ρ – densitatea particulei; ρ' - densitatea lichidului; g – accelerația gravitațională; D – constanta dielectrică; η – vâcozitatea; λ – conductivitatea soluției; ζ – potențial electrocinetic.

Acest efect Dorn este greu de realizat experimental. Din expresie se observă că potențialul de sedimentare este proporțional cu potențialul zeta, ceea ce însemnă că la pereții capilarelor, potențialul zeta micșorează viteza lichidului care curge, atunci și viteza de sedimentare se va reduce.

5. CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD

Până acum s-a discutat despre procese electrochimice la echilibru, fie că s-au realizat în interiorul unei faze cu mai multe componente, fie la interfața dintre faze.

Procesele de electrod reprezintă toate schimbările care au loc la interfața dintre electrod și electrolit, când potențialul este diferit de cel de echilibru, adică electrodului i se aplică din exterior un potențial diferit de cel de echilibru. Această modificare de potențial se numește polarizație. Fenomenele de polarizație sunt foarte importante în procesele electrochimice, chiar la un electrod simplu reacțiile sunt complexe, apare un sistem de reacții consecutive.

Etapele principale ale acestor reacții care se succed sunt:

- tranportul ionilor spre electrozi prin migrare, difuzie sau convecție,
- adsorbția ionilor pe electrozi,
- desolvatarea (deshidratarea) ionilor,
- reacția electrochimică,
- adsorbția produșilor primari de reacție,
- reacții secundare la care participă produșii primari de reacție,
- transportul produșilor finali de pe suprafața electrozilor în general prin difuzie.

De exemplu dacă pe suprafața unui electrod are loc un proces electrochimic cu participarea unui ion care duce la formarea unei substanțe, apar următoarele stadii:

a) Din soluția de electrolit ionul se apropie de limita exterioară a stratului dublu electric și apoi prin stratul difuz de suprafața electrodului. Aici va intra în structura stratului dublu compact al stratului dublu la o distanță fixă, δ_0, de suprafața electrodului.

Acest fenomen are loc în general prin difuzie datorită diferenței de concentrație între substanța (ionul) dizolvată în soluția de electrolit și limita exterioară a stratului dublu electric apărut în jurul electrodului unde concentrația substanței (ionului) este mai mică în urma consumării din timpul reacției presupuse.

b) Ionii din zona compactă a stratului dublu electric participă la reacția electrochimică care constă în desolvatarea (deshidratarea) și modificarea sarcinii electrice a lor. Dacă electrodul funcționează drept catod atunci electronii trec de la electrod la ioni reducându-i, iar când funcționează drept anod, ionii pierd electroni (oxidându-se) către electrod.

c) Următorul stadiu ia în considerare formarea unei noi substanțe, produsul final al procesului. Dacă substanța rezultată este în fază

gazoasă, acest ultim stadiu constă în formarea moleculei de gaz (în cazul hidrogenului din doi atomi de hidrogen), apoi formarea bulelor de gaz şi îndepărtarea lor de pe suprafaţa electrodului. Dacă produsul de reacţie este tot un ion care rămâne în soluţie, de exemplu ionul Fe^{2+} ce rezultă din reducerea ionului Fe^{3+}, atunci acest stadiu constă în difuzia ionului Fe^{2+} produs la suprafaţa electrodului către centrul soluţiei a cărei concentraţie în ioni Fe^{2+} este mică faţă de cea de la suprafaţa electrodului.

În această succesiune de reacţii, ca şi în cinetica chimică, viteza unui proces electrochimic este determinată de stadiul (reacţia) cu viteza cea mai mică. De exemplu, dacă viteza reacţiei electrochimice de oxidare sau de reducere este cea mai lentă (mică), atunci viteza procesului electrochimic este determinată de viteza reacţiei electrochimice propriu zise. Sau, dacă etapa de difuzie este lentă, viteza procesului depinde de difuzie.

În funcţie de aceste două viteze, putem studia cinetica electrochimică când viteza schimbului de electroni este lentă sau cinetica de difuzie a procesului electrochimic când difuzia prin soluţia de electrolit este lentă.

5.1 Cinetica electrochimică

În studiul cineticii electrochimice, etapa lentă determinantă de viteză, este reacţia de schimb electronic. În acest sens trebuie asigurată o viteză de difuzie mult mai mare decât viteza reacţiei electrochimice propriu zise. Acest factor poate fi realizat printr-o agitare continuă a soluţiei de electrolit.

Asigurarea continuităţii transportului de sarcini între un conductor ionic şi unul electronic impune un schimb de electroni la suprafaţa lor de separare, adică la interfaţa electrod – soluţie.

Schimb de electroni are loc şi în faza omogenă, de exemplu în reacţia:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (V.1)$$

dar spre deosebire de reacţiile de electrod, aici reacţia are loc în toată masa de electrolit, transferul se face după toate direcţiile şi întâmplător. În cazul proceselor de electrod transferul de sarcină are loc pe o suparfaţă bine definită, are o direcţie şi un sens.

Vom studia viteza reacţiei electrochimice pe suprafaţa unui electrod metalic suficient de electronegativ, imersat într-o soluţie de electrolit care conţine ionii metalului respectiv.

Reamintim că, la scurt timp după imersarea metalului în soluţia de electrolit se atinge potenţialul reversibil (de echilibru). La

acest potențial de echilibru reacțiile de oxidare (proces anodic) și reacțiile de reducere (proces catodic) nu încetează, dar vitezele lor sunt egale. În aceste condiții nu apar variații în compoziția fazelor care alcătuiesc sistemul electrochimic.

Dacă electrodul îl includem într-o celulă electrochimică și impunem un sens predominant al reacției de interfață, realizăm polarizarea electrodului, potențialul electrodului este diferit de cel corespunzător echilibrului iar reacțiile de oxidare respectiv reducere nu mai sunt egale. Diferența între aceste viteze dă viteza reală a procesului de electrod care este cu atât mai mare cu cât potențialul electrodului polarizat este mai deplasat față de potențialul lui de echilibru.

Dacă reacția are loc la interfața metal/soluție electrolit pe o suprafață egală cu unitatea, viteza acestei reacții este dată de expresia:

$$v = kc\exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \qquad (5.1)$$

unde k este constanta vitezei de reacție, c – concentrația substanței care reacționează, W – energia de activare.

Cum reacția implică trecerea unei sarcini electrice prin interfață, similar cu trecerea unui curent electric, viteza reacției poate fi exprimată prin densitatea de curent, i, care este produsul dintre viteza reacției, v, și sarcina transportată de un iongram zF.

$i = vzF$

Adoptând la densitatea de curent indicele a pentru densitatea de curent anodic și indicele c pentru densitatea de curent catodic, vitezele celor două procese (anodic și catodic) devin:

$$i_a = k_a\exp\left(-\frac{W_a}{RT}\right) \qquad (5.2)$$

$$i_c = k_c c\exp\left(-\frac{W_c}{RT}\right) \qquad (5.3)$$

În expresia densității de curent anodic, concentrația (activitatea) metalului pur care s-ar oxida are valoarea 1.

Experimental se observă că viteza reacției de la electrod se modifică cu variația de potențial. Diferența dintre potențialul de lucru al electrodului și potențialul de echilibru reprezintă saltul de potențial sau supratensiunea notată cu η. Cum de acest salt de potențial depinde viteza de reacție la electrod, el trebuie să influențeze mărimea energiei de activare, W, particularitate esențială a reacțiilor de electrod față de reacțiile chimice obișnuite.

Găsind dependența energiilor de activare, W_a, și respectiv catodice, W_c, de saltul de potențial (supratensiune), η, putem determina dependența vitezelor de reacție, anodică i_a și respectiv catodică i_c, de η. În acest scop vom folosi diagramele de energie potențială (figura 5.1).

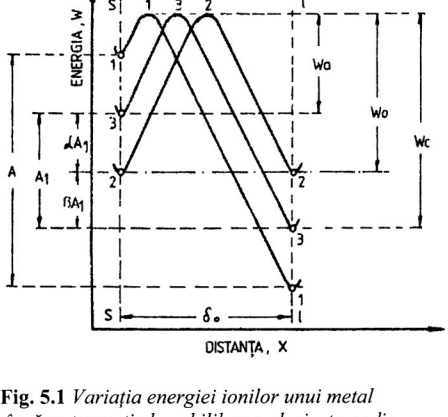


Fig. 5.1 *Variația energiei ionilor unui metal încărcat negativ la echilibru, polarizat anodic.*

Pe ordonată sunt trecute valorile energiei, W, iar pe abscisă distanțele, x, de la suprafața electrodului. Presupunem linia s-s suprafața electrodului, iar linia l-l, poziția centrelor ionilor solvatați ce se află la distanța cea mai mică de suprafața electrodului, δ_0. Diagrama 1-1-1 descrie starea inițială, t = 0, când stratul dublu electric nu s-a format. Diagrama 2-2-2, reprezintă starea de echilibru a electrodului, când a apărut stratul dublu electric, cu un potențial de echilibru, ε_r. Diagrama 3-3-3, corespunde situației când electrodul a fost polarizat pozitiv față de valoarea potențialului de echilibru, adică electrodul este polarizat anodic.

La tranziția sarcinilor prin interfața a două faze, potențialul electric aplicat electrodului ușurează reacția chimică într-un sens, în cazul nostru cea anodică, și o diminuează în sens opus, cazul nostru cea catodică. Acest fenomen se manifestă prin modificarea energiei de activare, micșorându-se sau mărindu-se cu fracțiunile α și respectiv β din mărimea lucrului A_1, aplicat electrodului. Mărimile α și β se numesc coeficienți de transfer electric, suma lor fiind 1.

Din diagramă rezultă:

$$W_a = W_0 - \alpha A_1 = W_a - \alpha\varphi zF \quad (5.4)$$

$$W_c = W_0 + \beta A_1 = W_a + \beta\varphi zF \quad (5.5)$$

φ este diferența de potențial între suprafața metalului și stratul de ioni aflați la distanța δ_0 de electrod, în zona compactă a stratului dublu electric.

Energia de activare este formată din doi temeni, unul constant W_0 – energia de activare la echilibru, și altul variabil care depinde de saltul de potențial (supratensiune), $-\alpha\varphi zF$ sau $+\beta\varphi zF$.

Plecând de la expresia:

$$\varphi + \zeta = \varepsilon_e + \eta \quad (5.6)$$

$$\varphi = \varepsilon_e + \eta - \zeta \quad (5.7)$$

iar expresiile energiilor de activare anodice și catodice, devin:

$$W_a = W_0 - \alpha(\varepsilon_e + \eta - \zeta)zF \quad (5.8)$$

$$W_c = W_0 + \beta(\varepsilon_e + \eta - \zeta)zF \quad (5.9)$$

Cum $\varepsilon_e + \eta = \varepsilon$ – potențialul de lucru al electrodului:

$$W_a = W_0 - \alpha(\varepsilon - \zeta)zF \quad (5.10)$$

$$W_c = W_0 + \beta(\varepsilon - \zeta)zF \quad (5.11)$$

Reamintim că:

ε_e – potențialul la echilibru (reversibil) al electrodului determinat în raport cu electrodul normal de hidrogen.

η – saltul de potențial față de valoarea potențialului de echilibru, adică supratensiunea sau valoarea porarizației electrochimice,

ζ – diferența de potențial în interiorul zonei difuze a stratului dublu, adică potențialul de difuzie zeta,

ε – potențialul electrodului polarizat sau potențial de lucru.

Înlocuind valorile enrgiilor de activare anodice și catodice în funcție de potanțialul de electrod, vitezele de oxidare anodice și catodice devin:

$$i_a = k_a \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right)\exp\left(\frac{\alpha(\varepsilon - \zeta)zF}{RT}\right) \quad (5.12)$$

$$i_c = k_c c \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\beta(\varepsilon - \zeta)zF}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Cum W_0, energia de activare la echilibru, este o mărime constantă pentru un electrod dat, acest termen poate fi inclus în constantele de viteză k_a și k_c, expresiile vitezelor devin:

$$i_a = K_a \exp\left(\frac{\alpha(\varepsilon - \zeta)zF}{RT}\right) \text{ unde } K_a = k_a \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \quad (5.14)$$

$$i_c = K_c \exp\left(\frac{-\beta(\varepsilon-\zeta)zF}{RT}\right) \quad \text{unde } K_c = k_c \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \qquad (5.15)$$

Ţinând cont de relaţia care ne dă concentraţia ionilor din zona compactă a stratului dublu, c, în funcţie de concentraţia ionilor din soluţie c_0 (distribuţia Boltymann), şi diferenţa de potenţial din zona difuză a stratului dublu electric, ζ:

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{\zeta zF}{RT}\right) \qquad (5.16)$$

se observă că valoarea concentraţiei $c \to c_0$ când $\zeta \to 0$. În această situaţie, expresiile vitezelor proceselor anodice şi respectiv catodice, devin:

$$i_a = K_a \exp\left(\frac{\alpha\varepsilon zF}{RT}\right) \qquad (5.17)$$

$$i_c = K_c c_0 \exp\left(\frac{-\beta\varepsilon zF}{RT}\right) \qquad (5.18)$$

Ştiind că valoarea potenţialului de lucru, ε, este suma a doi termeni, unul constant – potenţialul de echilibru ε_e şi altul variabil, saltul de potenţial (supratensiunea), η, putem scrie vitezele de reacţie numai funcţie de saltul de potenţial (supratensiunea) η, celălalt termen incluzându-l în constantele K_a respectiv K_c. Relaţiile:

$$i_a = K_a \exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_e zF}{RT}\right)\exp\left(\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right) \qquad (5.19)$$

$$i_c = K_c c_0 \exp\left(\frac{-\beta\varepsilon_e zF}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\beta\eta zF}{RT}\right) \qquad (5.20)$$

devin:

$$i_a = K_a^0 \exp\left(\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right) \qquad (5.21)$$

$$i_c = K_c^0 c_0 \exp\left(\frac{-\beta\eta zF}{RT}\right) \qquad (5.22)$$

Dacă examinăm acelaşi metal imersat în aceeaşi soluţie, dar polarizat catodic, adică se deplasează potenţialul de electrod spre valori mult mai negative decât aceea de la echilibru (figura 5.2).

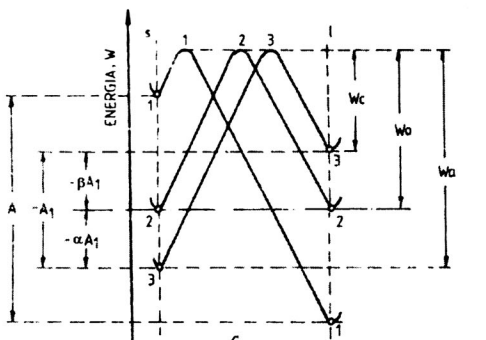


Fig. 5.2 *Variația energiei ionilor unui metal încărcat negativ la echilibru, polarizat catodic.*

Diagramele 1-1-1 și 2-2-2 au aceleași semnificații ca în cazul când electrodul (metalul) a fost polarizat anodic. Polarizarea catodică provoacă creșterea energiei ionilor din soluția de electrolit și scăderea energiei ionilor de pe suprafața electrodului, conform diagramei 3-3-3 din figură. Conform convenției semnelor, travaliul de reducere a ionilor, A_1, are semnul negativ (invers față de cazul polarizării anodice). Păstrând aceiași coeficienți de transfer, α și β, și privind diagrama, putem obține energiile de activare anodică și respectiv catodică:

$$W_a = W_0 + (-\alpha A_1) = W_0 - \alpha A_1 \qquad (5.23)$$

$$W_c = W_0 - (-\beta A_1) = W_0 + \beta A_1 \qquad (5.24)$$

cele două energii de activare sunt identice cu cele de la polarizarea anodică. Aceasta înseamnă că și vitezele de oxidare, i_a, și de reducere, i_c, vor fi aceleași.

Aceleași rezultate se obțin și dacă luăm electrodul format dintr-un metal încărcat pozitiv la schilibru când este imersat într-o soluție de electrolit care conține ionii metalului respectiv dacă-l polarizăm anodic sau catodic.

La prima vedere, relațiile identice pentru energiile de activare anodice, W_a, și catodice, W_c, indiferent de polarizarea electrodului, care conduc la aceleași viteze de reacție, i_a și respectiv, i_c, sunt aparent valabile, în realitate atât vitezele de oxidare cât și cele de

reducere se deosebesc între ele datorită valorilor (semnului) diferite ale saltului de potențial (polarizației electrochimice, supratensiunii) η.

De exemplu, dacă considerăm vitezele de oxidare, i_a, ale unui metal (electrod) încărcat negativ la echilibru, și polarizat atât anodic cât și catodic, constatăm că cele două viteze de oxidare, i_a, nu au aceeași valoare datorită semnului diferit care-l are saltul de potențial (supratensiunea), η, pentru cele două polarizări anodice și catodice. În cazul polarizărilor catodice saltul de potențial (supratensiunea), η, are valoare negativă, iar la polarizările anodice, η are valoare pozitivă. În aceste situații expresiile vitezelor reacțiilor de oxidare pentru cele două polarizări, anodice și catodice devin:

$$i_a' = K_a \exp\left(\frac{\alpha(\varepsilon_e + \eta - \zeta)zF}{RT}\right) \text{ pentru polarizare anodică} \quad (5.25)$$

$$i_a'' = K_a \exp\left(\frac{\alpha(\varepsilon_e - \eta - \zeta)zF}{RT}\right) \text{ pentru polarizare catodică} \quad (5.26)$$

Analizând cele două viteze de oxidare, este evident că în cazul polarizării catodice este mult mai mică decât cea în cazul polarizării anodice.

La aceeași concluzie se ajunge și dacă analizăm cele două diagrame ale energiilor potențiale. Metoda diagramelor energiilor potențiale este o metodă aproximativă care stabilește modul de trecere a ionului de pe suprafața metalului în soluție sau invers în funcție de polarizare.

La aceeași concluzie se ajunge și dacă discutăm vitezele de reducere.

Pe lângă potențialul de electrod, ε, sau mai exact saltul de potențial (supratensiune) η, un alt factor care influențează viteza de reacție la electrod este și structura stratului dublu electric prin potențialul zonei difuze, ζ, și prin concentrația ionilor din zona compactă a stratului dublu care participă la reacție.

Potențialul zeta este dependent de prazența substanțelor tensioactive și de concentrația soluției, c_0. Atunci când concentrația soluției de electrolit este mare, grosimea zonei difuze a stratului dublu devine foarte mică, astfel încât putem admite că $\zeta \to 0$. Micșorarea potențialului zeta se poate realiza experimental prin agitare când gradientul de concentrație devine foarte mic.

5.1.1 Ecuația Butler Volmer

Până acum s-au dedus ecuațiile care exprimă vitezele de oxidare a unui metal și de reducere a cationilor atunci când electrodul (metalul) este polarizat fie anodic, fie catodic. Cele două procese:

$$M \rightarrow M^{z-} + ze \text{ -oxidare} \qquad (V.2)$$

$$M^{z+} + ze \rightarrow M \text{ -reducere} \qquad (V.3)$$

au loc cu viteze diferite când electrozii sunt polarizați anodic sau catodic.

Atunci când electrodul este în stare de echilibru (nu este polarizat), viteza reacției de oxidare este egală cu viteza reacției de reducere:

$$i_a = i_c$$

electrodul având potențialul de echilibru nereversibil, ε_e. (figura 5.3a).

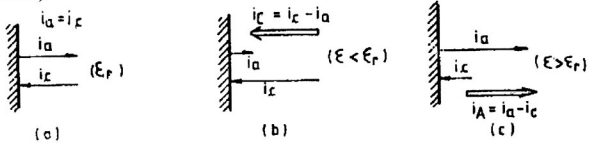


Fig. 5.3 *Densitățile nete de curent și densitățile individuale de curent; a-densitatea netă de curent este zero, b-densitatea netă de curent catodic, c-densitatea netă de curent anodic.*

Dacă electrodul este polarizat anodic, adică valoarea potențialului electrodului este mai pozitivă decât cea a electrodului la echilibru ($\varepsilon > \varepsilon_e$) fig.5.3c, între cele două viteze care au loc la suprafața electrodului apare inegalitatea:

$$i_a > i_c$$

în urma cărora va rezulta un flux de electroni de la electrod în circuitul exterior; diferența între densitățile de curent anodic și catodic este o densitate de curent anodic i_A dedus din intensitatea curentului măsurată cu ampermetrul în circuitul exterior.

$$i_A = i_a - i_c$$

Densitatea de curent anodic i_A se numește densitate netă de curent anodic.

Când densitatea de curent anodic este mult mai mare decât densitatea de curent catodic ($i_a >> i_c$) (la polarizări anodice mari)

densitatea netă de curent anodic este aproximativ egală cu densitatea de curent anodic.

$$i_A \approx i_a$$

Când polarizăm catodic electrodul, fig 5.3b, valoarea potențialului electrodului este mai negativă decât cea de la echilibru ($\varepsilon < \varepsilon_e$) apare inegalitatea

$$i_c > i_a$$

datorită căreia va rezulta un flux de electroni de la electrod în soluție; diferența între densitatea de curent catodic și densitatea de curent anodic este densitatea de curent catodic i_C, numită densitate netă de curent catodic, dedusă din intensitatea curentului măsurată cu ampermetrul în circuitul exterior.

$$i_C = i_c - i_a$$

Dacă densitatea de curent catodic este mult mai mare decât densitatea de curent anodic ($i_c >> i_a$) (la polarizări catodice mari), densitatea netă de curent catodic este aproximativ egală cu densitatea de curent catodic.

$$i_C \approx i_c$$

Mărimile i_a și i_c se numesc densități individuale de curent anodic, respectiv densitățile individuale de curent catodic. Cele două mărimi exprimă viteze diferite; densitatea individuală de curent exprimă vitezele reacțiilor de oxidare, i_a, și de reducere i_c, care au loc concomitent la suprafața unui electrod care funcționează ca anod sau catod în timpul procesului electrochimic, pe când densitatea netă de curent exprimă viteza procesului de electrod, polarizat anodic i_A sau polarizat catodic, i_C, la obținerea unui produs chimic.

Valoarea potențialului de lucru determină semnul supratensiunii, η. Dacă potențialul de lucru al electrodului este mai pozitiv decât valoarea lui la echilibru ($\varepsilon > \varepsilon_e$), supratensiunea are valori pozitive ($\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$), iar când potențialul de lucru este mai negativ decât valoarea de la echilibru ($\varepsilon < \varepsilon_e$), supratensiunea are valori negative.

Expresia matematică care dă viteza reacției de la electrod în funcție de supratensiune se obține ținând cont de vitezele reacțiilor de oxidare și reducere, deduse anterior.

$$i_a = k_a \exp\left[\frac{\alpha(\varepsilon_e + \eta)zF}{RT}\right] = k_a \exp\left[\frac{\alpha\varepsilon_e zF}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right] \quad (5.27)$$

$$i_c = k_c c_0 \exp\left[-\frac{\beta(\varepsilon_e + \eta)zF}{RT}\right] =$$

$$= k_c c_0 \exp\left[-\frac{\beta\varepsilon_c zF}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\beta\eta zF}{RT}\right] \qquad (5.28)$$

La echilibru, supratensiunea este zero, $\eta=0$, iar vitezele de oxidare şi reducere egale,

$$i_a = i_c$$

adică:

$$k_a \exp\left[\frac{\alpha\varepsilon_{ec} zF}{RT}\right] = k_c c_0 \exp\left[\frac{-\beta\varepsilon_e zF}{RT}\right] = i_0 \qquad (5.29)$$

i_0 este numit densitate de curent de schimb.

Densitatea de curent de schimb reflectă proprietăţile cinetice la interfeţe metal-soluţie de electrolit şi depinde de reacţia electrochimică şi poate varia pentru aceeaşi reacţie, de la un material de electrod la altul cu câteva ordine de mărime.

Deoarece, la echilibru, valoarea netă a curentului este nulă, i_0 nu se poate măsura direct.

Ţinând cont de expresiile curentului de schimb, vitezele de reacţie (densităţile individuale de curent) anodice şi catodice sunt:

$$i_a = i_0 \exp\left[\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right] \qquad (5.30)$$

$$i_c = i_0 \exp\left[-\frac{\beta\eta zF}{RT}\right]. \qquad (5.31)$$

Viteza procesului de electrod, respectiv densitatea netă de curent se deduce înlocuind cele două expresii ale densităţilor individuale de curent, i_a şi i_c, deduse anterior:

$$i_A = i_a - i_c = i_0\left[\exp\left[\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\beta\eta zF}{RT}\right]\right] \qquad (5.32)$$

$$i_C = i_c - i_a = i_0\left[\exp\left[-\frac{\beta\eta zF}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha\eta zF}{RT}\right]\right] \qquad (5.33)$$

relaţii cunoscute sub numele de **ecuaţii Butter-Volmer**, care exprimă viteza unei reacţii electrochimice în funcţie de supratensiune. Datorită funcţiei exponenţiale, modificări mici ale supratensiunii determină variaţii mari de densitate de curent.

Prin reprezentarea grafică a densităţilor individuale de curent, i_a, i_c şi a densităţilor nete de curent, i_A, i_C, în funcţie de supratensiunea η, putem înţelege mai bine corelaţia dintre potenţialul de electrod şi viteza reacţiilor electrochimice.

În figura 5.4 sunt prezentate diagramele care rezultă grafic, cele punctate corespund densităţilor individuale de curent şi se

numesc curbe parțiale de polarizare. Se observă că la echilibru, punctul corespunzător potențialului de echilibru, ε_e, densitatea de curent anodic este egală cu densitatea de curent catodic: $i_a = i_c = i_0$.

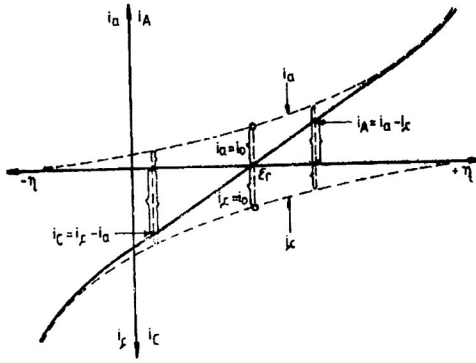


Fig. 5.4 *Curbele parțiale de polarizare (liniile punctate) și curba totală de polarizare (linia plină).*

La modificări ale potențialului electrodului se observă că densitățile de curent anodic și catodic sunt diferite (nu mai sunt egale ca în cazul potențialului la echilibru). La potențiale mai pozitive față de valoarea potențialului la echilibru, viteza de oxidare (densitatea de curent anodic) este mai mare decât viteza de reducere (densitatea de curent catodică), $i_a > i_c$, diferența dintre ele reprezintă densitatea netă de curent anodic, adică procesul care are loc la electrod este de oxidare, $i_A = i_a - i_c$.

La potențiale mai negative decât valoarea potențialului de electrod la echilibru, avem densitatea de curent catodic (viteza de reducere) mai mare decât densitatea de curent anodic (viteza de oxidare), $i_c > i_a$, diferența reprezintă densitatea netă de curent catodic, procesul care are loc la electrod este de reducere, $i_C = i_c - i_a$.

Curba continuă este curba totală de polarizare și se obține din date experimentale sau prin însumarea curbelor parțiale teoretice de polarizare. Trasarea curbelor parțiale de polarizare se poate realiza numai prin calcul folosind expresiile matematice corespunzătoare lui i_a, respectiv i_c.

Din analiza curbei totale se constată că viteza unui process catodic sau anodic poate fi modificată în sensul măririi lor, prin deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori mai negative, respectiv mai pozitive.

Atunci când factorii de simetrie $\alpha = 1/2$ și $\beta = 1/2$ curba totală de polarizare $(i - \eta)$ va fi simetrică. Valori absolute egale ale supratensiunii de ambele părți ale potențialului de echilibru vor produce curenți egali și invers, densități de curent egale de oxidare și reducere vor determina supratensiuni egale.

Când cei doi factori de simetrie nu mai sunt egali curba totală de polarizare nu mai este simetrică.

Într-un process de electrod supratensiunea nu este o mărime constantă, ea depinde de viteza cu care vrem să desfășurăm procesul de electrod, cu alte cuvinte de valoarea densității de curent. Valoarea supratensiunii într-un process de electrod mai depinde și de natura electrodului (figura 5.5).

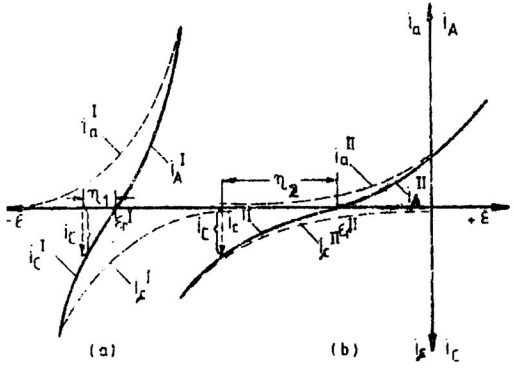


Fig. 5.5 *Curbele parțiale de polarizare (liniile punctate) și curbele totale de polarizație (liniile pline) corespunzătoare unei reacții cu supratensiune mică (a) și respectiv cu supratensiune mare (b).*

Totdeauna compararea reacțiilor catodice sau anodice trebuie făcută la aceeași valoare a densității de curent și nu la aceeași supratensiune.

În diagrama prezentată se observă că la electrodul din stânga fig. 5.5a, pentru reacția catodică se folosește o supratensiune, η_1, mai

mică decât supratensiunea η_2, de la electrodul din dreapta pentru aceeași reacție catodică cu aceeași viteză (cu aceeași densitate de curent catodic netă, i_c). Altfel spus, pentru aceeași cantitate de substanță obținută în unitatea de timp, la cei doi electrozi, se folosește aceeași densitate netă de curent, i_c, dar electrodul din dreapta, fig.5.5b, va necesita un consum mai mare de energie decât cel din stânga ($\eta_2 > \eta_1$). Forma curbelor din diagramă se respectă numai dacă la electrod, viteza procesului este determinată de schimbul de electroni (polarizația electrochimică) care este etapa lentă.

Ecuația lui Butler-Volmer, în unele cazuri poate fi aplicată sub forme mai simple, când valorile supratensiunii sunt mari sau mici.

La valori mari ale supratensiunii

$$\exp\frac{\eta zF}{RT} >> \exp\frac{-\eta zF}{RT} \tag{5.34}$$

Se consideră că dacă unul din termenii inegalității este mai mic de zece ori decât celălalt, termenul respectiv se neglijează. Valoarea supratensiunii pentru care termenul cel mai mic se neglijează este ±0,052V. La valori mai pozitive sau mai negative decât 0,052V termenul cel mai mic se neglijează iar ecuația Butler-Volmer devine:

$$i_A = i_0 \exp\left(\frac{\alpha\eta_a zF}{RT}\right) \tag{5.35}$$

respectiv:

$$i_C = i_0 \exp\left(\frac{-\beta\eta_c zF}{RT}\right) \tag{5.36}$$

Logaritmând cele două expresii:

$$\ln i_A = \ln i_0 + \frac{\alpha\eta_a zF}{RT} \tag{5.37}$$

$$\ln i_C = \ln i_0 - \frac{\beta\eta_c zF}{RT} \tag{5.38}$$

Și determinând cele două supratensiuni, se obțin relațiile:

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha zF}\ln i_0 + \frac{RT}{\alpha zF}\ln i_A \tag{5.39}$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{\beta zF}\ln i_0 - \frac{RT}{\beta zF}\ln i_c \tag{5.40}$$

care sunt ***ecuațiile lui Tafel***. La temperatură constantă, expresiile lui Tafel mai pot fi scrise:

$$\eta_a = -a + b\ln i_A \tag{5.41}$$

$$\eta_c = a - b \ln i_c \qquad (5.42)$$

unde: $a = \frac{2RT}{zF} \ln i_0$, $b = \frac{2RT}{zF}$ când $\alpha = \beta = 1/2$

Din reprezentările grafice η - lni, numite reprezentări Tafel, deduse pe baze empirice, rezultă dependența liniară a supratensiunii de logaritmul densității nete de curent anodic sau catodic (fig. 5.6).

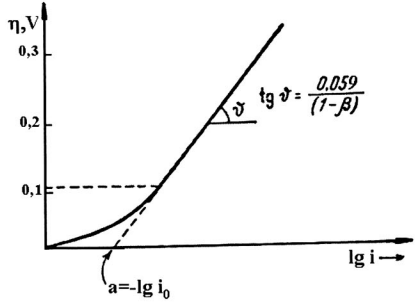


Fig. 5.6 *Reprezentare Tafel.*

Aceste reprezentări grafice permit determinarea densității de curent de schimb i_0 și a coeficienților de transfer α sau β pentru cazul particular al reacțiilor de transfer monoelectronic desfășurate într-o singură etapă. După cum se observă din grafic, intersecția liniei drepte prelungite cu abscisa ne permite determinarea logaritmului densității de curent de schimb ($\ln i_0$) când $\eta = 0$. Din ordonata la origine, a, a dreptei sau din panta dreptei, b, putem determina coeficienții de transfer ai reacției de electrod, α și β.

La valori mici ale supratensiunii $\eta << RT/zF$, în general mai mici decât 5mV, ecuația Butler-Volmer capătă o formă mai simplă. Se știe că o funcție exponențială, când exponentul este foarte mic, poate fi dezvoltată în serie, iar în calcul pot fi luați primii doi termini.

Analog:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

ecuația Butler-Volmer devine:

$$i_A = i_0\left[\left(1+\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)-\left(1-\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)\right] \qquad (5.43)$$

respectiv:

$$i_C = i_0\left[\left(1-\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)-\left(1+\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)\right] \qquad (5.44)$$

De unde valoarea supratensiunii este:

$$\eta = \frac{RT}{i_0 zF} i_A, \text{ respectiv } |\eta| = \frac{RT}{i_0 zF} i_C \qquad (5.45)$$

Se observă că între supratensiune şi densitatea de curent (viteza procesului de electrod) este o dependenţă liniară, constatată şi grafic din date experimentale (fig. 5.7).

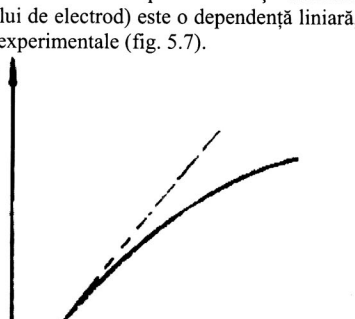


Fig. 5.7 *Variaţia supratensiunii, η, în funcţie de densitatea de curent, i.*

La temperatură constantă, prin analogie cu legea lui Ohm

$$\eta = Ki \qquad (5.46)$$

unde K este o constantă care poate fi determinată grafic din panta dreptei pe domeniul liniar (la supratensiuni mici) şi se numeşte rezistenţă de transfer prin analogie cu rezistenţa unui conductor oarecare. Rezistenţa de transfer reprezintă dificultatea pe care o întâmpină particula încărcată electric la traversarea stratului dublu electric.

Această relaţie între supratensiune şi densitatea de curent oferă o posibilitate de apreciere a gradului de polarizare a electrozilor.

Electrozii la care potențialul se modifică puțin la trecerea curentului, adică supratensiunea este mică, se numesc electrozi greu polarizabili și invers.

Din exprimarea diferențială a rezistenței de transfer funcție de densitatea de curent, i:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i}\right)_{T_i} = \frac{RT}{zFi_0} \qquad (5.47)$$

se observă la $i_0 \to \infty$, rezistența de transfer $K \to 0$ și $\eta \to 0$. Cu alte cuvinte, deși prin interfață poate trece un curent exterior, aceasta nu se polarizează, asemenea interfețe sunt "ideal nepolarizabile". În situația inversă, $i_0 \to 0$, $\delta\eta/\delta i \to \infty$, potențialul electrodului se îndepărtează de valoarea de echilibru chiar la valori mici ale curentului. Interfața respectivă este numită "ideal polarizabilă". În realitate, densitatea de curent de schimb, i_0, nu are valori mari dar nici zero, din această cauză orice electrod are un anumit grad de polarizabilitate. Ordinul de mărime al curenților de schimb, i_0, este dat în tabelul 5.1

Tabel 5.1

Densități de curent de schimb i_0 la 25^0 C, pentru câteva reacții de electrod.

Metal	Sistem	Mediu	$Logi_0$, Acm^{-2}
Mercur	Cr^3/Cr^{2+}	KCl	-6,0
Platină	Ce^{4+}/Ce^{3+}	H_2SO_4	-4,4
Platină	Cr^3/Cr^{2+}	H_2SO_4	-2,6
Rhodiu	Fe^3/Fe^{2+}	H_2SO_4	-2,76
Iridiu	Fe^3/Fe^{2+}	H_2SO_4	-2,8
Palladiu	Fe^3/Fe^{2+}	H_2SO_4	-2,2
Aur	H^+/H_2	H_2SO_4	-3,6
Platină	H^+/H_2	H_2SO_4	-3,1
Mercur	H^+/H_2	H_2SO_4	-12,1
Nichel	H^+/H_2	H_2SO_4	-5,2
Wolfram	H^+/H_2	H_2SO_4	-5,9
Plumb	H^+/H_2	H_2SO_4	-11,3

5.2 Cinetica de difuzie

Într-o soluție de electrolit, la echilibru (când prin soluție nu circulă curent) se stabilește un potențial de echilibru la electrozi. Când prin soluție circulă curentul de electroliză, la suprafața electrozilor se modifică concentrația electrolitului datorită consumării sau apariției de noi specii de ioni. Această modificare de concentrație

în stratul dublu electric conduce la modificări şi in zona cuprinsă între planul Helmholtz extern al stratului dublu electric şi interiorul soluţiei. Această zonă, unde apar variaţii ale concentraţiei ionilor sau a altor specii chimice, se numeşte strat Nernst de difuzie sau strat de difuzie limitrofă.

Datorită acestor diferenţe de concentraţie din stratul de difuzie limitrofă va începe difuzia ionilor sau altor specii chimice din zona mai concentrată spre zona cu concentraţie mai mică din stratul dublu electric. Această modificare a concentraţiei la planul Helmholtz extern va produce implicit o modificare a potenţialului de electrod care depinde de valoarea curentului de electroliză. Trebuie specificat că trecerea curentului prin soluţia de electrolit provoacă apariţia variaţiei de concentraţie (gradient de concentraţie) care la rândul ei influenţează viteza reacţiilor electrochimice.

Stratul de difuzie limitrof sau stratul de difuzie Nernst nu trebuie confundat cu stratul dublu electric difuz al lui Gouy, el se întinde pe o distanţă de $10^{-3} - 10^{-2}$ cm de la planul Helmholtz extern, pe când stratul dublu electric are dimensiuni mult mai mici $10^{-7} - 10^{-6}$ cm. Aceste dimensiuni ne fac să putem considera că specia activă din stratul dublu electric este în afara stratului de difuzie limitrof dar în acelaşi timp foarte aproape de electrod încât îl putem considera la suprafaţa electrodului. La soluţiile foarte diluate, stratul dublu electric difuz al lui Gouy se extinde pe o distanţă apreciabilă comparabilă cu cea a stratului de difuzie limitrofă.

Putem spune că în timpul electrolizei, în vecinătatea electrodului, la scurt timp după iniţierea reacţiei, se modifică concentraţia. Desfăşurarea reacţiei la electrod continuă datorită fluxului de ioni către electrod şi de care depinde viteza procesului electrodic.

Un flux de ioni între două zone ale unei soluţii poate avea loc prin:

- difuziune, datorită diferenţei de concentraţie între cele două zone.
- migrare, datorită unei diferenţe de potenţial electric între cele două zone.
- curgere hidrodinamică, datorită unei diferenţe de presiune.

Vom lua în considerare numai aportul difuziunii şi migrării, deoarece aportul curgerii hidrodinamice nu poate fi exprimat în aceeaşi relaţie matematică cu aportul celorlalte două.

5.2.1 Densitatea curentului limită de difuzie

Considerăm o reacție de reducere la electrod:

$$M^{z+} + z\bar{e} \rightarrow M. \qquad (V.4)$$

iar dacă transportul ionilor M^{z+} spre electrod se face numai prin difuzie, aceasta însemnă că există o diferență de concentrație între două zone ale soluției. Datorită concentrațiilor diferite în cele două zone și potențialul chimic al speciei respective de ioni va fi diferit:

$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln c_1$ și respectiv $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln c_2$.

Diferența de potențial chimic între zonele cu concentrațiile c_1 și c_2 ($c_1 > c_2$) reprezintă "motorul difuziunii"

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{c_1}{c_2}. \qquad (5.48)$$

Legea întâia a lui Fick (2.62) ne dă fluxul de difuziune al ionilor printr-o suprafață egală cu unitatea:

$$J_D = -D\frac{dc}{dx}$$

Conform definiției, fluxul de difuzie are dimensiunile $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$, concentrația exprimată în $mol \cdot cm^{-3}$, distanța dx în cm, atunci coeficientul de difuzie D al speciei de ioni care difuzează are dimensiunile $cm^2 s^{-1}$. Această lege se aplică în condiții staționare, independente de timp.

În cazul în care difuzia este dependentă de timp, adică dc/dx devine variabil în timp, atunci se aplică legea a-2-a a lui Fick (2.63)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Ecuația poate fi rezolvată prin cazuri particulare.

Considerăm că transportul ionului care se reduce pe electrod se face numai prin difuzie, evitând celelalte posibilități, migrare și curgere hidrodinamică. Pentru evitarea curgerii hidrodinamice trebuie să nu apară modificări ale concentrației în urma unor diferențe de presiune sau densitate între cele două faze din soluție, sau dacă apar să fie neglijabile. Evitarea migrării este mai dificilă deoarece ionul are o sarcină și va fi atras, conform legii lui Coulomb, de către electrodul încărcat cu sarcină opusă. În anumite condiții acest fenomen poate fi neglijat dacă ținem cont că suma numerelor de transport ale tuturor speciilor din soluție este unitatea. De exemplu, dacă soluția de electrolit este formată dintr-o sare solubilă a ionului metalului care se reduce ($CuSO_4$) în concentrație foarte mică și o altă sare solubilă al cărui cation nu este redus la electrod în concentrație

foarte mare, la trecerea curentului se va depune cuprul pe electrod (catod) şi va crea un gradient de concentraţie între suprafaţa electrodului şi soluţie. Gradientul de concentraţie va provoca difuzia ionilor de Cu^{2+} din zona de concentraţie mai mare la zona adiacentă suprafeţei electrodului săracă în ioni de cupru. Cu cât gradientul de concentraţie va fi mai mare cu atât viteza de difuzie va fi mai mare.
Transportul ionilor la suprafaţa electrodului (inclusiv şi a ionilor de Cu^{2+}) are loc atât prin difuzie cât şi prin migrare sub influenţa câmpului electric creat la trecerea curentului. Cum migrarea ionilor este un fenomen la care contribuie toţi ionii, numărul de transport al fiecărei specii de ioni fiind dependent de concentraţiile lor, atunci când în soluţie există un electrolit "indiferent" în concentraţie mare, migrarea este efectuată aproape exclusiv de ionii acestui electrolit. Cu alte cuvinte când suma numerelor de transport ale tuturor speciilor cu excepţia celui care reacţionează la electrod, este aproximativ unu, se realizează practic situaţia când ionul care participă la reacţia de electrod nu se deplasează prin migrare. Ionii care participă la transportul sarcinilor electrice într-un câmp prin migrare, dar nu participă la reacţia electrochimică de pe suprafaţa electrodului, se numesc "ioni indiferenţi".

Dacă mai presupunem că toate celelalte etape care compun procesul global la suprafaţa electrodului au viteze mai mari decât difuziunea, aceasta fiind etapa lentă în procesul de electrod va fi determinantă de viteză.

După un timp oarecare de la începutul electrolizei se va stabili o stare staţionară, când numărul de ioni consumaţi prin reducere (depunere) pe electrod este egal cu numărul de ioni ce vin prin difuzie la suprafaţă. Această stare nu este de echilibru, deoarece ea se menţine numai la trecerea curentului, la întreruperea acestuia se schimbă. Această stare corespunde unui proces ireversibil.

În cazul difuziunii nestaţionare, se foloseşte legea a-2-a a lui Fick, a cărei soluţie este:

$$c_{x,t} = c - f(x,t) \qquad (5.49)$$

unde $c_{x,t}$ este concentraţia ionului care reacţionează la electrod, la distanţa x de suprafaţa electrodului şi la timpul t de la momentul iniţial, iar c este concentraţia ionului respectiv în interiorul soluţiei.

Pentru cazul când x = 0 soluţia expresiei se simplifică:

$$c_{(x=0,t)} = c - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{1}{\pi D}} \cdot t^{1/2} \qquad (5.50)$$

iar potențialul electrodului care la momentul inițial era:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\ln c$$

devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF}\ln\left(c - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{1}{\pi D}}\cdot t^{1/2}\right) \qquad (5.51)$$

Astfel de soluții se obțin impunând și alte condiții, dar toate sunt foarte complicate.

Pentru perioade scurte de timp putem asimila difuzia ca fiind staționară, iar concluziile găsite sunt valabile pentru orice stare staționară reală, stări care apar după un timp suficient de mare, când

$$\frac{dc}{dx} = ct \text{ și } \frac{dc}{dt} = ct\,.$$

Ținând cont de prima lege a lui Fick și înmulțind fluxul difuziei [mol·cm^{-2}s^{-1}] cu sarcina unui iongram rezultă curentul care trece prin unitatea de suprafață, adică densitatea de curent de difuzie:

$$i_d = J_D zF = -DzF\frac{dc}{dx} \qquad (5.52)$$

Gradientul de concentrație apare pe o distanță oarecare de la suprafața electrodului (x = 0 corespunde suprafeței electrodului) spre interiorul soluției, conform diagramei din figura 5.8

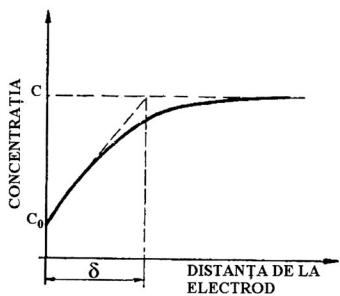


Fig. 5.8 *Variația concentrației cu distanța lângă interfață la proces catodic*

Se observă că pe distanțe mici de la suprafața electrodului concentrația variază liniar cu distanța apoi tinde asimptotic la

valoarea maximă c. Cu ajutorul domeniului liniar, prin extrapolare se poate defini distanța de la suprafața electrodului pe care se face simțită variația de concentrație (gradientul de concentrație) de la c_0 la c. Această distanță, notată cu δ, se numește grosimea stratului de difuzie. În acest caz, gradientul de concentrație se poate exprima:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c}{\delta} \tag{5.53}$$

iar densitatea de curent de difuzie devine:

$$i_d = -\frac{zFD}{\delta}(c_0 - c) \tag{5.54}$$

Din relație se observă că pentru o anumită valoare a lui δ, valoarea maximă a densității de curent de difuzie apare când $c_0 = 0$, totdeauna $c_0 < c$:

$$i_{d/l} = \frac{zFD}{\delta} \cdot c \tag{5.55}$$

Mărimea $i_{d/l}$ se numește densitatea curentului limită de difuzie și are o deosebită importanță în procesele din industria electrochimică.

Pentru o concentrație dată a electrolitului, densitatea curentului limită de difuzie poate fi mărită prin micșorarea stratului de difuzie, δ, care se poate realiza prin agitarea soluției de electrolit (figura 5.9). Din diagrama se observa ca prin micsorarea lui δ, valoarea densitatii curentului limita de difuzie creste.

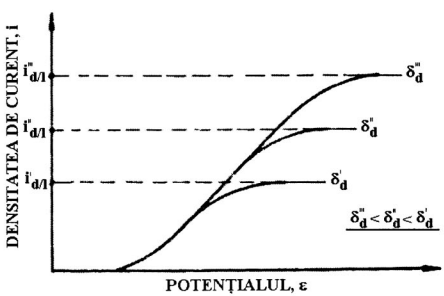


Fig. 5.9 *Influența agitării electrolitului asupra densității curentului limită de difuzie*

5.2.2 Densitatea curentului limită

În paragraful prcedent s-a discutat alimentarea cu ioni la suprafața electrodului numai prin difuzie. În realitate ionii ajung la suprafața electrodului și prin migrare sub acțiunea câmpului electric. Curentul total va fi o însumare a tuturor proceselor de transport.

Densitatea de curent totală, datorită fenomenelor de difuzie și migrare concomitente, este suma celor doi curenți datorați migrării și difuziei:

$$i_c = i_d + i_m \qquad (5.56)$$

i_c – densitatea curentului catodic,
i_d – densitatea curentului de difuzie,
i_m – densitatea curentului datorită migrației cationilor.

Știm că numărul de transport al unei specii de ioni este raportul dintre cantitatea de sarcini (deci și curentul) transportate de specia respectivă de ioni și cantitatea de sarcini (deci și curentul) transportate de toate speciile de ioni care migrează în câmp, adică:

$$i_m = i_c \cdot t_+ \qquad (5.57)$$

unde t_+ este numărul de transport al cationului
Expresia de mai sus devine:

$$i_c = i_d + i_c \cdot t_+ \qquad (5.58)$$

de unde

$$i_d = i_c (1-t_+). \qquad (5.59)$$

În cazul polarizării anodice a unui electrod solubil sau al oxidării anionilor pe un electrod inactiv, se obține o relație asemănătoare:

$$i_d = i_a(1-t_-). \qquad (5.60)$$

În cazurile când la anod se oxidează cationii (de exemplu reactia de oxidare a Fe^{2+} la Fe^{3+}) sau la catod se reduc anionii (reducerea anionilor cromați, CrO_4^{2-}, la crom metalic) prin polarizare anodică se obține:

$$i_a = i_d - i_m = i_d - i_a \cdot t_+ \qquad (5.61)$$

de unde

$$i_d = i_a (1 + t_+) \qquad (5.62)$$

iar prin polarizare catodică:

$$i_c = i_d - i_m = i_d - i_c \cdot t_- \qquad (5.63)$$

de unde

$$i_d = i_c(1 + t_-) \qquad (5.64)$$

În aceste cazuri valoarea densității de curent de migrare se scade din valoarea densității de curent de difuzie, deoarece ionii se deplasează în sens invers față de deplasarea ionilor prin difuzie.

În expresiile de mai sus, introducând valoarea lui i_d obținută în paragraful precedent obținem densitatea de curent catodică, i_c:

$$-\frac{zFD}{\delta}(c_0 - c) = i_c(1 - t_+) \qquad (5.65)$$

$$i_C = -\frac{zFD}{\delta(1 - t_+)}(c_0 - c) \qquad (5.66)$$

Analog si pentru densitatea de curent anodica, i_a:

$$i_a = - zFD/\delta(1-t_-)(c_o-c) \qquad (5.67)$$

Densitățile de curent anodică, respectiv catodică, vor fi maxime atunci când $C_0 = 0$, obținând densitatea limită de curent catodică, $i_{C/l}$, respectiv densitatea limită de curent anodică $i_{A/l}$:

$$i_{c/l} = \frac{zFD}{\delta(1 - t_+)}c \qquad (5.68)$$

$$i_{a/l} = \frac{zFD}{\delta(1 - t_-)}c \qquad (5.69)$$

5.2.3 Curentul limită în analiza polarografică

Proporționalitatea dintre densitatea de curent limită i_l și concentrația speciei de ioni care participă la procesul electrochimic de la electrod constituie baza polarografiei, metodă electroanalitică de analiză introdusă de Heyrovsky. Această analiză constă în studiul procesului de reducere, la catod reacția să nu fie alterată de alte reacții secundare, iar suprafața electrodului să fie curată în momentul descărcării cationilor. Aceste condiții sunt îndeplinite de electrodul picător de mercur alcătuit dintr-o capilară de sticlă prin care se scurge mercurul dintr-un rezervor R, cu viteza de o picătură la câteva secunde (figura 5.10). Soluția de studiat se diluează într-o solutie (aproximativ 1M) de electrolit indiferent (KCl, KNO_3, NH_4NO_3, etc.).ai căror ioni nu participă la reacția de electrod. Specia de studiat are o concentrație de 10^{-3} – 10^{-4} M. În acest mod se asigură transportul ionilor prin migrarea celor proveniți din electrolitul indiferent, pe când specia de studiat electrochimic ajunge la suprafața electrodului prin difuzie datorată gradientului de concentrație care apare în timp. Electrodul picător de mercur este legat la polul negativ al sursei de curent și este polarizabil iar la polul pozitiv al sursei se leagă electrodul B format tot din mercur dar cu suprafață foarte mare în comparație cu picătura de mercur, acesta nefiind polarizabil

datorita suprafetei foarte mari in comparatie cu suprafata picaturilor de mercur de la catod. Prin interfața picătură de mercur / soluție de electrolit trece un curent foarte mic 10^{-8} – 10^{-9} A; iar atmosfera din interiorul vasului de electroliză este păstrată inertă cu ajutorul gazului inert, azot.

În timp, picătura își modifică suprafața între secțiunea capilarei la momentul t = 0 trecând printr-o valoare maximă și anulându-se în momentul desprinderii picăturii de la baza capilarei. Picăturile foarte mici se polarizează foarte mult permițând atingerea curentului limită măsurat cu galvanometrul G.

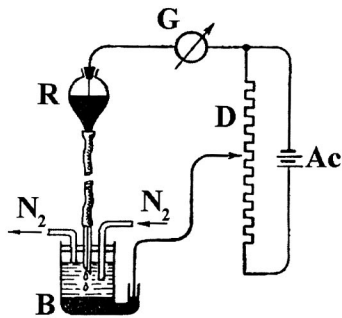


Fig. 5.10. *Instalația polarografică*

În practică se folosesc tipuri diferite de polarografe unde contactul rezistenței potențiometrice este deplasat automat cu viteză constantă, deplasare sincronizată cu un tambur care pe exterior are rulată o hârtie fotografică. Tamburul este introdus într-o carcasă metalică prevăzută cu fantă prin care pătrunde un spot luminos venit de la oglinda rotitoare a galvanometrului. Lumina va impresiona hârtia fotografică, obținându-se fotografia polarogramei (fig. 5.11).

În figura 5.11 sunt prezentate polarogramele obținute într-o soluție 1M HCl care conține 0,5 mM/l ionigram de Cd^{2+} și o soluție numai cu 1M HCl.

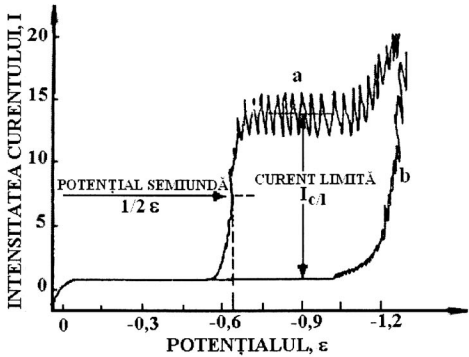


Fig. 5.11 *Curbele polarografice, I-ε: a) soluţie care conţine HCl şi ioni de Cd^{2+}; b) soluţie care conţine numai HCl*

Când potenţialul corespunzator procesului catodic al reacţiei

$$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cd \qquad (V.5)$$

a fost atins, începe să crească valoarea densităţii de curent cu creşterea potenţialului. Densitatea de curent catodic va creşte până la o valoare limită, i_l, determinată de difuzia maximă a ionilor de Cd^{2+}. Potenţialul corespunzător lui $i_{l/2}$ se numeşte potenţial de semiundă şi este o caracteristică a fiecărei specii de ioni care se reduc. Dacă la potenţiale mai ridicate (mai negative) este posibilă reducerea altor specii existente în soluţia de electrolit, pe polarogramă vor apărea alte salturi pe verticală a curentului catodic.

Polarogramele obţinute servesc la analize cantitative, prin compararea valorii curentului limită obţinut în soluţia de analizat $i_{x/l}$ cu valoarea curentului limită $i_{c/l}$ obţinut cu o soluţie care conţine acelaşi electrolit dizolvat dar cu o concentraţie cunoscută:

$$\frac{i_{c/l}}{i_{x/l}} = \frac{c_c}{c_x} \qquad (5.70)$$

Din acest raport se poate determina concentraţia necunoscută, c_x, determinând din polarogramă valorile $i_{c/l}$ şi $i_{x/l}$.

Analizele calitative se reduc la determinarea potenţialului de semiundă, si compararea lui cu valorile existente în tabele.

6. FUNCTIONAREA SISTEMELOR ELECTROCHIMICE

6.1 Funcţionarea sistemelor conduse

Desfăşurarea reacţiilor la electrozi la aceste sisteme, numite şi sisteme producătoare de substanţe, este posibilă numai în prezenţa unei surse exterioare de curent. Acest proces se numeşte electroliză.

6.1.1 Legile electrolizei

Pentru justificarea celor două legi ale electolizei, se consideră o soluţie apoasă acidulată cu acid sulfuric (H_2SO_4) sau alcalinizată cu hidroxid de sodiu (NaOH) în care introducem doi electrozi de platină legaţi la o sursă de curent continuu. Rolul acidului sulfuric sau al hidroxidului de sodiu este de a face soluţia bună conducătoare de electricitate (scade rezistenţa). Se observă că la o diferenţă de potenţial potrivită apar la cei doi electrozi următoarele reacţii:

-la catod: $4H_3O^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2 + 4H_2O$ (VI.1)

-la anod: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4\bar{e}$ (VI.2)

Detaliile desfăşurării reacţiilor la electrozi le vom discuta în paragrafele următoare. O primă concluzie este că sub influenţa curentului electric se descompun moleculele de apă în hidrogen şi oxigen. Procesul se petrece la temperatură mult mai mică decât cea necesară descompunerii termice a apei în elemente. Prin modificarea diferenţei de potenţial dintre electrozi, se găsesc valori care corespund descompunerii electrolitice şi la alte substanţe. Viteza de descompunere electrolitică a substanţelor sau de formare a noilor substanţe depinde de intensitatea curentului electric care trece prin soluţia de electrolit.

Legătura dintre intensitatea curentului şi cantitatea de substanţă obţinută a fost exprimată de Faraday în 1833, prin legile cantitative ale electrolizei. Tot lui îi aparţin şi termenii folosiţi şi astăzi: electrolit, electroliză, anod, catod, anioni, cationi, electrolizor, etc..

Legile electrolizei se enunţă astfel:

1.Masa substanţelor obţinute la electrozi, m, este direct proporţională cu intensitatea curentului, I, şi cu timpul de desfăşurare a electrolizei, t, adică direct proporţională cu cantitatea de electricitate, Q, care trece prin soluţia de electrolit sau topitura de electrolit:

$$m = K_e \cdot I \cdot t = K_e \cdot Q \qquad (6.1)$$

unde K_e este echivalentul electrochimic al substanței obținute prin trecerea prin soluția de electrolit a unei cantități de electricitate egală cu 1 coulomb (C).

$$K_e = \frac{A}{zF} \qquad (6.2)$$

A – este masa atomică a elementului obținut prin electroliză,
z – valența elementului,
F – numărul lui Faraday; 96492 coulombi / echiv.gram.

2.La trecerea unei cantități de electricitate prin diferite soluții de electroliți, masele produselor de reacție sunt proporționale cu echivalenții chimici ai acestor produse.

Dacă se face electroliza a trei soluții de: $NiSO_4$, $CuCl_2$ și HI; reacțiile care au loc la electrozi sunt:

La catod (reducere) La anod (oxidare)

1. $Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ni$ (VI.3) 1. $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4\bar{e}$ (VI.6)
2. $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ (VI.4) 2. $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$ (VI.7)
3. $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ (VI.5) 3. $2I^- \rightarrow I_2 + 2\bar{e}$ (VI.8)

Electrolizând soluțiile de electroliți un anumit timp, se constată că masele produșilor formați la electrozi – nichel, cupru și hidrogen la catod și respectiv oxigen, clor și iod la anod – se deosebesc între ele la fel ca și echivalenții lor chimici. La fiecare electrod se obțin K_eQ grame de substanță, conform primei legi a electrolizei. Legea a doua poate fi scrisă astfel:

$$K_{e/1}Q : K_{e/2}Q : K_{e/3}Q = K_{e/1} : K_{e/2} : K_{e/3} = K_{c/1} : K_{c/2} : K_{c/3} \quad (6.3)$$

unde K_c sunt echivalenții chimici.

Din expresia de mai sus rezultă că echivalenții chimici, K_c, sunt proporționali cu echivalenții electrochimici, factorul de proporționalitate este numărul lui Faraday (F).

$$K_c = F \cdot K_e \text{ sau } K_c = \frac{A}{z} = FK_e \qquad (6.4)$$

Echivalentul chimic, K_c, se exprimă în grame, iar echivalentul electrochimic, K_e, în grame/coulomb, rezultă că F are unitatea de măsură cantitatea de electricitate care corespunde la 1 echiv.gram de produs de reacție.

Valoarea constantei F se poate determina din valoarea cunoscută a lui K_c și cea determinată experimental a lui K_e.

$$F = \frac{K_c}{K_e} = 96495 \text{ coulombi.} \qquad (6.5)$$

În calcule valoarea lui F se rotunjește la 96500 coulombi. Deoarece 1C = 1 A·s (amper·secundă), pentru constanta lui Faraday se mai poate scrie:

$$96500\ C = 96500\ A{\cdot}s = 26{,}8\ A{\cdot}h = 1\ F \qquad (6.6)$$

Aceste legi sunt generale, dar se constată la multe electrolize abateri datorită unor reacții secundare care apar. Prin înlocuirea lui K_e în expresia primei legi:

$$m = K_e It = \frac{A}{zF} It \qquad (6.7)$$

rezultă expresia cantitativă a celor două legi ale electrolizei. Această expresie este folosită în general la calculul masei, m, de substanță care ar trebui să se depună la trecerea unei cantități de electricitate, Q, prin soluția de electrolit, fie cantitatea de electricitate, Q, necesară la obținerea unei cantități m, de produs.

6.1.2 Mersul electrolizei

Considerăm electroliza unei soluții de clorură de cupru ($CuCl_2$) cu electrozi de cupru. Potențialul reversibil (de echilibru) al ionului de cupru $\left(\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu}\right)$ este mai pozitiv decât al ionului de hidrogen, iar ionul Cl^- are un potențial reversibil $\left(\varepsilon^0_{Cl^-/Cl}\right)$ mai pozitiv decât al oxigenului $\left(\varepsilon^0_{O_2/OH^-}\right)$ în același electrolit. În circuit deschis la cei doi electrozi de cupru se stabilește același potențial reversibil (de echilibru) la care densitatea curentului de reducere, i_r, este egală cu densitatea curentului de oxidare, i_a, adică densitatea curentului de schimb, i_0;

$$i_r = i_a = i_0$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \underset{i_a}{\overset{i_c}{\rightleftharpoons}} Cu \qquad (VI.9)$$

La închiderea circuitului, prin soluție circulă curent, iar potențialele celor doi electrozi se vor deplasa în sensul: la electrodul legat la borna negativă a sursei de curent continuu, potențialul se va deplasa spre valori mai negative, iar la electrodul legat la borna pozitivă a sursei de curent continuu potențialul se va deplasa spre valori mai pozitive. Această deplasare a potențialelor celor doi electrozi față de potențialul de echilibru provoacă procesul de electroliză care constă în:

- la polul negativ, catod, se reduc cationii de cupru,
- la polul pozitiv, anod, se oxidează cuprul metalic,

- deplasarea ionilor în soluția de electrolit către cei doi electrozi se face prin difuzie datorită modificării concentrației ionilor de cupru la cei doi electrozi și prin migrare datorită câmpului electric creat între cei doi electrozi,
- electronii circulă de la anod la catod prin circuitul electric exterior.

Curentul este transportat prin soluție de către toți anionii și cationii electrolitului iar la reacțiile de oxidare respectiv reducere de la electrozi participă numai cationii de cupru. În zona catodică concentrația în electrolit ($CuCl_2$) se va micșora datorită reducerii ionilor de cupru și migrării ionilor de clorură către anod, iar în zona anodică concentrația electrolitului va crește datorită oxidării atomilor de cupru din electrodul de cupru (anod) și trecerea lor în soluție și migrării ionilor de clorură către anod.

Procesul de electroliză poate fi perceput mai ușor cu ajutorul curbelor de polarizație (figura 6.1).

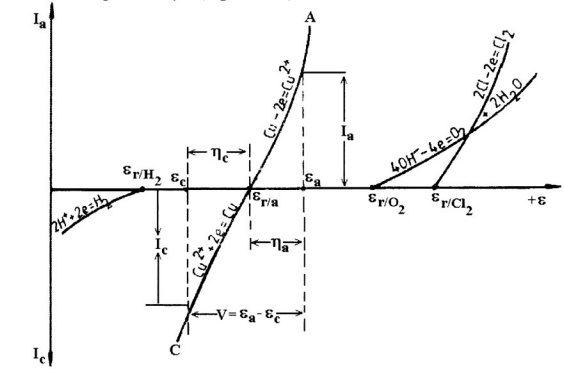


Fig. 6.1 *Curbele de polarizatie care explica electroliza soluției de $CuCl_2$ cu electrozi de cupru*

În diagramă sunt prezentate curbele de polarizație anodice și catodice obținute prin reprezentarea densităților de curent anodice, i_A, respectiv catodice, i_C, in functie de potential. Densitățile de curent, i_A și i_C, în general au valori diferite, deoarece suprafețele pe care au loc procesele de electrod, anodice și catodice nu sunt egale.

Se observă că la închiderea circuitului potențialul reversibil, $\varepsilon_{r/Cu}$, devine mai negativ, ε_C, pentru electrodul legat la borna negativă a sursei de curent continuu, catod, pe când la anod

potențialul reversibil. $\varepsilon_{r/Cu}$, devine mai pozitiv, ε_A. În acest moment la electrozi au loc reacțiile catodice și anodice cu vitezele I_C, respectiv I_A. În diagramă este mai ușor de reprezentat intensitățile de curent I_C și I_A deoarece sunt egale între ele și egale cu intensitatea I măsurată direct cu ampermetrul.

În diagramă mai sunt prezentate și curbele de polarizare anodică a oxigenului și clorului în partea dreaptă, iar în stânga curba de polarizare catodică a hidrogenului. Se observă că la diferența de potențial, V, aplicată din exterior au loc numai procesele catodice și anodice corespunzatoare reducerii ionilor de cupru, respectiv oxidarii atomilor de cupru.

Valoarea diferentei de potential, V, este data de expresia:

$$V = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \varepsilon_{r/Cu} + \eta_a - \varepsilon_{r/Cu} - \eta_c = \eta_a - \eta_c. \qquad (6.8)$$

Această diferență de potențial este foarte mică , astfel încât nu atinge nici potențialul de reducere al ionilor de hidrogen și nici potențialul de oxidare al clorurii sau ionilor de oxidril. Reducerea ionilor de hidrogen și oxidarea ionilor de oxidril sau clorură ar deveni posibile dacă polarizațiile catodice, η_c, și cele anodice, η_a, ar fi suficient de mari astfel încât să depășească potențialele reversibile ale hidrogenului, și respectiv ale oxigenului sau clorurii.

În concluzie se poate spune că dacă se cunosc potențialele reversibile ale tuturor speciilor de ioni existenți în soluția de electrolit și aliura curbelor de polarizație se poate prevedea ce procese au loc la electrozi la anumite valori ale potențialelor, ε_c și ε_a.

Datorită căderii de tensiune în soluția de electrolit aflată între cei doi electrozi, tensiunea necesară electrolizei este mai mare decât V, cu o mărime notată cu V_e. În această situație, tensiunea totală V_t, aplicată electrozilor confecționați din același metal corespunzător cationilor care participă la reacțiile de la electrozi, este:

$$V_t = V + V_e = \eta_a - \eta_c + V_e = \eta_a - \eta_c + RI \qquad (6.9)$$

R – este rezistența electrolitului,

I – intensitatea curentului în timpul electrolizei.

Cazul examinat este unul din cele mai simple, în realitate, în practică se întâlnesc sisteme mult mai complicate. De exemplu electroliza unei soluții de electrolit cu anozi insolubili (extragerile electrolitice ale metalelor) sau electrolize cu ambii electrozi insolubili (electroliza apei).

Considerăm electroliza soluției de sulfat de sodiu cu electrozi de platină, care în realitate este electroliza apei (fig. 6.2)

.

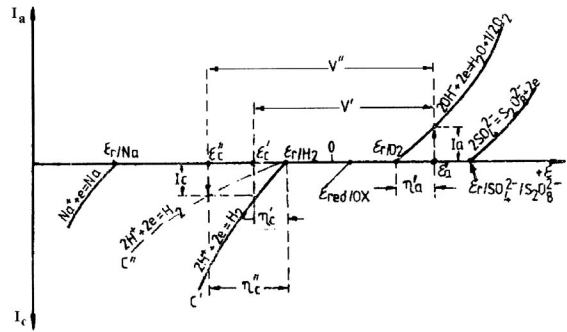


Fig. 6.2 *Curbele de polarizatie care explica electroliza solutiei apoase de $NaSO_4$ cu electrozi de platină*

In sistem deschis, înainte de a începe electroliza, cei doi electrozi de platină au acelaşi potenţial, un potenţial redox al soluţiei, $\varepsilon_{red/ox}$. Conform curbelor de polarizare din figura 6.2 dacă aplicăm o tensiune mai mică decât diferenţa dintre potenţialele reversibile ale hidrogenului, ε_{r/H_2}, şi oxigenului, ε_{r/O_2}, atunci nu are loc proces electrolitic la electrozi. Reacţiile electrolitice apar la cei doi electrozi atunci când tensiunea aplicată este mai mare decât diferenţa între cele două potenţiale reversibile, $\varepsilon_{r/O_2} - \varepsilon_{r/H_2}$. De exemplu, la aplicarea unei tensiuni, V', începe electroliza, la catod se reduc ionii H^+ la potenţialul ε_c', iar la anod oxidarea ionilor OH^- la potenţialul ε_a'.

Deoarece pantele curbelor de polarizaţie ale proceselor de la electrozi pot fi diferite, atunci si supratensiunile sunt diferite, η_c' şi η_a'. Aşa cum reiese din diagramă, dacă supratensiunea reacţiei de reducere (catodice) este mai mare decât a reacţiei anodice, atunci pentru aceeaşi intentsitate a curentului, este necesară o polarizaţie catodică mai mare, η_c''. În acest caz tensiunea de lucru va fi mai mare, V''.

Produşii finali în timpul electrolizei sunt H_2 la catod şi O_2 la anod, restul ionilor, Na^+ şi SO_4^{2-}, nu participă la reacţiile de electrod (nu au fost atinse potenţialele lor reversibile), dar participă la

transportul curentului prin soluția de electrolit. Cum ionii de sodiu migrează la catod iar cei de sulfat la anod, în mediu catodic va rezulta soluție cu caracter bazic, soluția se alcalinizează, iar la anod caracterul soluției va fi acid, ionii de OH^- și H^+ rezultând din disocierea moleculelor de apă.

Și în acest caz se va ține cont că în timpul electrolizei va apare o cădere de tensiune, V_c, iar tensiunea totală, V_t, necesară electrolizei, este:

$$V_t = V' + V_c = \varepsilon_{r/O_2} + \eta_a - \varepsilon_{r/H_2} - \eta_c + RI \qquad (6.10)$$

Spre deosebire de electroliza care folosește anod solubil, în cazul electrolizei cu electrozi insolubili, valoarea tensiunii totale aplicate, V_t, este mult mai mare, ea include și potențialele reversibile ale proceselor care apar la cei doi electrozi, în cazul nostru – potențialul reversibil al oxigenului și respectiv al hidrogenului.

Din această cauză tensiunea de lucru, V_t, pentru aceste sisteme este de aproximativ 10 ori mai mare decât tensiunea necesară sistemelor cu electrozi solubili.

6.1.3 Tensiunea de descompunere

Pentru determinarea tensiunii de descompunere a unui electrolit, examinăm dependența intensității curentului în funcție de tensiunea aplicată la cei doi electrozi de platină imersați într-o soluție de acid clorhidric. Plecând de la valoarea zero a tensiunii, pe măsură ce o creștem, constatăm că intensitatea curentului este nesesizabilă apoi apare o creștere foarte mică pe măsură ce provocăm creșteri ale tensiunii. În acest interval nu se observă nici o reacție la electrozi, valoarea mică a curentului este datorată migrării ionilor către cei doi electrozi. Mărind tensiunea la borne se observă la un moment dat că intensitatea curentului crește brusc, iar pe suprafața electrozilor apar bule de gaz, hidrogen la catod, respectiv clor la anod.

Această tensiune minimă la care începe să crească brusc intensitatea se numește tensiune de descompunere, V_d, și este egală, teoretic, cu diferența potențialelor reversibile ale celor doi electrozi din soluția de electrolit (HCl).

În timpul când la electrozi se degajă gazele, hidrogen la catod și respectiv clor la anod, electrozii inițial inerți se transformă în electrod de hidrogen, catodul și electrod de clor, anodul. În această situație, tensiunea de descompunere trbuie sa fie:

$$V_d \geq \varepsilon_{r/Cl_2} - \varepsilon_{r/H_2} = E \qquad (6.11)$$

Între cei doi electrozi apare o tensiune electromotoare, E, care se opune tensiunii aplicate din exterior. Fenomenul poate fi justificat prin întreruperea circuitului electric exterior şi legarea celor doi electrozi între ei (scurtcircuitându-i) se observă funcţionarea elementului galvanic $H_2 - Cl_2$ unde reacţiile care au loc la electrozi sunt inverse faţă de cele când funcţionează ca celulă de electroliză.

Reacţiile la electroliză:

(-) $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ reducere (catod) (VI.10)

(+) $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\bar{e}$ oxidare (anod) (VI.11)

Reacţiile la electrozi în elementul galvanic:

(-) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2\bar{e}$ oxidare (anod) (VI.12)

(+)$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$ reducere (catod) (VI.13)

Valoarea intensităţii curentului, I, la o anumită tensiune totală aplicată, V_t, este datorată diferenţei dintre tensiunea totală V_t aplicată şi tensiunea electromotoare, E, care se opune trecerii curentului prin celula de electroliză. În realitate în sistem există două surse de curent continuu legate în opoziţie una faţă de cealaltă, iar ca electroliza să funcţioneze trebuie ca tensiunea totală, V_t, aplicată din exterior să fie mai mare decât tensiunea electromotoare a celulei galvanice apărută ca rezultat al produşilor de reacţie, hidrogen şi clor.

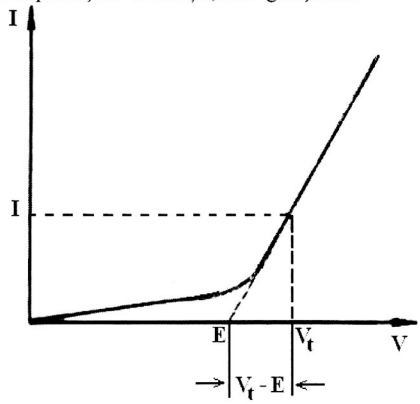


Fig. 6.3 *Dependenta I-V la electroliza solutiei de HCl cu electrozi de platina*

Valoarea tensiunii de descompunere determinată experimental (figura 6.3) este apropiată de cea calculată din potențialele reversibile ale celor doi electrozi. $\varepsilon_{r\ H_2}$ și ε_{r/Cl_2}, dacă la cei doi electrozi apare numai polarizația de concentrație. Dacă apar și alte polarizații la procesele de la electrozi, de exemplu polarizația electrochimică, tensiunea de descompunere determinată experimental este diferită, mult mai mare, decât cea calculată. Diferența aceasta este mare atunci când produsele de reacție de la electrozi sunt gaze. De exemplu, tensiunea de descompunere a apei are valoarea experimentală aproximativ 1,7V, iar cea teoretică este 1,23V. Diferența de aproximativ 0,5V apare datorită supratensiunilor hidrogenului și oxigenului la cei doi electrozi, catod și respectiv anod.

6.2 Funcționarea sistemelor autoconduse

Experimental se constată că potențialul de electrod se deplasează față de potențialul reversibil și în absența unei surse exterioare de curent continuu. Sistemele electrochimice în care reacțiile de oxidare și reducere se petrec spontan la închiderea circuitului sunt sisteme autoconduse, iar din această grupă fac parte pilele și acumulatoarele electrice.

Funcționarea acestor sisteme autoconduse poate fi justificată prin analiza curbelor de polarizație, i-ε.

Considerăm metalele M_1 și M_2, imersate fiecare într-o soluție cu ionii proprii. Potențialele reversibile ale celor doi electrozi rezultați sunt $\varepsilon_{r/1}$ și $\varepsilon_{r/2}$. Când legăm cei doi electrozi, ai pilei create, printr-o rezistență electrică, potențialele reversibile (de echilibru) se modifică în sensul că potențialul metalului M_1 se deplasează spre valori mai pozitive, iar al metalului M_2, spre valori mai negative. Trebuie specificat că potențialul reversibil al metalului M_1 este mai negativ decât potențialul reversibil al metalului M_2 (figura 6.4). Mărimea deplasării potențialelor metalelor M_1 și M_2 față de valorile normale depinde de valoarea rezistenței electrice din circuitul exterior. Cu cât valoarea rezistenței electrice din circuitul exterior este mai mare cu atât deplasările potențialelor metalelor față de valorile normale sunt mai mici. La valoare mică a rezistenței din circuitul exterior, deplasările față de valorile potențialelor normale sunt mai mari, supratensiunile la electrozi sunt mari, densitatea de curent crește foarte mult, tensiunea la borne scade, practic sistemul electrochimic se scirtcircuitează.

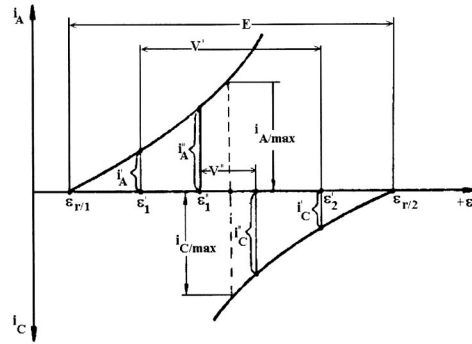


Fig.6.4 *Curbe de polarizatie la un element galvanic cu aceeasi supratensiune la ambii electrozi*

Aceste deplasări ale potențialelor celor doi electrozi provoacă reacția de oxidare a metalului M_1 și respectiv reacția de reducere a cationilor metalului M_2.

$$M_1 \rightarrow M_1^{2+} + 2e \qquad \text{(VI.14)}$$

$$M_2^{2+} + 2e \rightarrow M_2 \qquad \text{(VI.15)}$$

Curbele de polarizație din figura 6.3 au aceeași pantă, se admite că supratensiunea reacției de oxidare este egală cu supratensiunea reacției de reducere.

În circuit deschis, elementul galvanic are valoarea maximă a tensiunii electromotoare, E.

$$E = \varepsilon_{r/2} - \varepsilon_{r/1} = \varepsilon_{r/c} - \varepsilon_{r/a} \qquad (6.12)$$

Dacă se închide circuitul printr-o rezistență electrică mare, potențialele electrozilor se deplasează așa cum am arătat anterior, încep reacțiile la electrozi, iar electronii vor circula prin circuitul exterior de la metalul M_1, care are un potențial reversibil mai negativ, la metalul M_2, cu potențial reversibil mai pozitiv. Potențialele celor două metale devin ε_1' (mai pozitiv decât $\varepsilon_{r/1}$) și ε_2' (mai negativ decât $\varepsilon_{r/2}$).

Tensiunea electrică, V', care o furnizează elementul galvanic este dată de suma căderilor de tensiune din circuitul interior și exterior:

$$V' = ir_1 + ir_2 = i(r_1 + r_2) = ir \qquad (6.13)$$

r_1 și r_2 sunt rezistențele circuitului interior și respectiv exterior.

Pentru simplificare considerăm că rezistența circuitului exterior, r_2, este mult mai mare decât cea a circuitului interior, r_1 ($r_2 >> r_1$), atunci $V' \approx Ir_2$. În aceste condiții, tensiunea la bornele elementului galvanic, V', este dată de diferența potențialelor electrozilor:

$$V' \approx ir_2 = \varepsilon_2' - \varepsilon_1' = \varepsilon_c' - \varepsilon_a' \qquad (6.14)$$

Valoarea intensității curentului pe ambii electrozi este aceeași și se măsoară cu ajutorul unui ampermetru înseriat în crcuitul exterior al elementului galvanic. Și densitatea de curent este aceeași dacă suprafața celor doi electrozi este identică.

Tensiunea electrică, V', disponibilă la bornele elementului galvanic este mai mică decât tensiunea sa electromotoare, E. Diferența între tensiunea electromotoare, E, și tensiunea la borne, V', în timpul funcționării elementului galvanic se datorează polarizației electrozilor.

$$E - V' = (\varepsilon_{r/2} - \varepsilon_{r/1}) - (\varepsilon_c' - \varepsilon_a') \qquad (6.15)$$

$$E - V' = (\varepsilon_a' - \varepsilon_{r/1}) + (\varepsilon_{r/2} - \varepsilon_c') \qquad (6.16)$$

Cele două paranteze reprezintă supratensiunile celor doi electrozi, adică:

$$E - V' = \eta_a' + |\eta_c'| \qquad (6.17)$$

unde $\eta_a' = |\eta_c'|$ deoarece s-au admis curbe de polarizații cu aceeași pantă.

Micșorând rezistența circuitului electric exterior, r_2, valorile potențialelor electrozilor se modifică în sensul apropierii mai mult unul de altul, adică potențialul electrodului format din metalul M_1 devine mai pozitiv, iar cel al metalului M_2, mai negativ.

Corespunzător acestor potențiale, ε_1'' și ε_2'', densitățile de curent (sau curenții când suprafețele sunt egale) cresc la valorile i_A'' respectiv i_C'', conform diagramei (figura 6.3). În noua situație, tensiunea la bornele elementului galvanic scade:

$$V'' = \varepsilon_2'' - \varepsilon_1'' = \varepsilon_c'' - \varepsilon_a'' \qquad (6.18)$$

Ipotetic, presupunând că rezistența circuitului exterior devine zero, $r_2 = 0$, adică electrozii elementului galvanic se scurtcircuitează, tensiunea la bornele elementului galvanic scade la zero, densitatea de curent devine maximă:

$$i_{c/max} = i_{a/max} \qquad (6.19)$$

Acest caz limită nu se poate realiza practic deoarece nu se pot realiza circuite cu rezistențe electrice zero. Totdeauna, tensiunea la bornele unui element galvanic, V_t, în funcțiune este dată de expresia:

$$V_t = E - \eta_a - |\eta_c| - ri \qquad (6.20)$$

r este rezistența întregului circuit electric.

Ceea ce am prezentat, utilizarea unor electrozi care au aceeași polarizare electrochimică este greu de realizat practic, din această cauză vom prezenta un caz de sistem autocondus care se întâlneste în practică.

Considerăm că reacția de oxidare a metalului M_1 se desfășoară cu o polarizație mai mică decât polarizația cu care se desfășoară reacția anodică (figura 6.5).

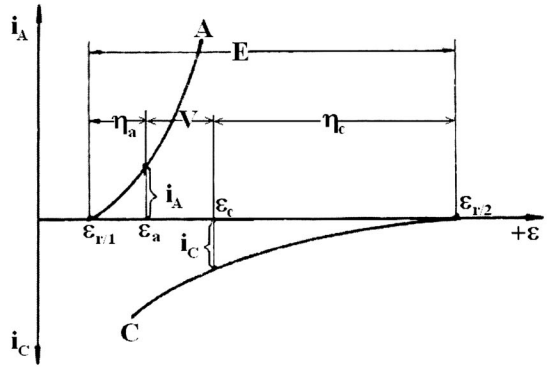


Fig. 6.5 *Curbe de polarizatie pentru un element galvanic cu polarizatii ale reactiilor de oxidare si reducere diferite*

Studiind diagrama, se observă că pentru aceleași densități de curent anodic, i_A, și catodic, i_C, potențialul electrocului care funcționează ca anod, ε_a, se modifică mai puțin decât potențialul electrodului care funcționează drept catod, ε_c, adică $|\eta_c| > \eta_a$. În acest caz polarizația elementului galvanic în funcțiune este determinată de supratensiunea catodului.

Există şi situaţii inverse, când polarizaţia elementului galvanic în funcţiune este determinată de supratensiunea anodului.

Toate discuţiile au fost făcute pentru cazul când în timpul funcţionării unui element galvanic, polarizaţia electrochimică determină variaţia potenţialelor de electrod. În practică există sisteme electrochimice, care în timpul funcţionării, variaţia potenţialelor de electrod este determinată atât de polarizaţia electrochimică cât şi de polarizaţia de concentraţie. În acest caz polarizaţia sistemului este:

$$E - V = \eta_{a/c} + |\eta_{c/c}| + \eta_{a/e} + |\eta_{c/e}| = \eta_{a/t} + |\eta_{c/t}| \qquad (6.21)$$

unde $\eta_{a/t}$ şi $\eta_{c/t}$ este suma supratensiunilor anodice şi catodice (electrochimice şi de concentraţie).

Tensiunea reală, V_t, a unui astfel de sistem autocondus, este:

$$V_t = E - \eta_{a/t} - |\eta_{c/t}| - ri \qquad (6.22)$$

Din cele prezentate în acest capitol apar două concluzii:

a) Potenţialele electrozilor care funcţionează anod şi catod într-un sistem producător de energie electrică (elemente galvanice) au semne opuse în raport cu aceleaşi potenţiale din sistemele producătoare de substanţe (electroliza).

b) Valorile tensiunii electromotoare, E, şi a tensiunii reale, V_t; în sistemele autoconduse (elemente galvanice) tensiunea reală (de lucru), V_t, este tot timpul mai mică decât tensiunea electromotoare, E, pe când la sistemele conduse (electroliza) tensiunea de lucru, V_t, este mai mare decât tensiunea electromotoare ($V_t > E$).

7. COROZIUNEA METALELOR

Introducere

Pentru majoritatea metalelor aflate în condiţii atmosferice, starea metalică este termodinamic instabilă. Tendinţa de ionizare (de coroziune) este în strânsă legătură cu variaţia de entalpie liberă ΔG. Astfel, în prezenţa simultană a oxigenului şi umidităţii la pH=7 numai aurul, platina, iridiul şi paladiul au $\Delta G>0$ şi sunt termodinamic stabile. Ele se numesc metale nobile şi se găsesc în scoarţa terestră în stare nativă. Metalele care au $\Delta G>0$ numai în absenţa oxigenului şi în condiţiile de descărcare a ionilor de hidrogen, se găsesc în natură atât în stare nativă cât şi sub formă de combinaţii. Din această categorie fac parte cuprul, mercurul şi argintul, care se mai numesc şi metale seminobile.

Majoritatea metalelor au $\Delta G<0$ şi se găsesc în natură numai în stare combinată. Termodinamica furnizează doar date despre posibilitatea de desfăşurare a procesului de coroziune, ΔG reprezentând variaţia unei funcţii de stare (G) şi nu dă informaţii despre viteza de coroziune şi nici despre obstacolele care stau în calea acestor procese.

7.1. Clasificarea proceselor de coroziunea

După mecanismul de desfăşurare, se pot distinge:

- coroziune chimică
- coroziune electrochimică

Coroziunea chimică se desfăşoară în conformitate cu legile cineticii chimice şi nu este asociată cu generare de curent electric. Coroziunea electrochimică ascultă de legile cineticii electrochimice şi are loc cu generare paralelă de curent electric.

Coroziunea electrochimica presupune reacţia dintre metal si un electrolit cu care se afla in contact, in urma căreia se formează ionii solvatati sau combinaţii complexe. Reacţia este însoţita de trecerea curentului prin metalul corodat. Ca electrolit se pot utiliza soluţiile de săruri, de acizi sau de baze, topiturile de săruri, peliculele de umezeala saturate cu oxigen sau gaze industriale.

Coroziunea chimica reprezintă procesul de distrugere a materialelor metalice in urma acţiunii chimice directe a mediului, fără sa aibă loc un schimb de sarcini electrice. Reacţiile prin care decurge atacul chimic al metalelor sunt reacţii metal - gaz (metal + oxigen, hidrogen sulfurat in absenta umidităţii) sau metal - lichid

(atacul metalului de către lichidele organice, aluminiu dizolvat in tetraclorura de carbon).

b. După condițiile desfășurare (în gaze, electroliți, neelectroliți):
   - coroziune umedă
   - coroziune uscată

c. După mărimea suprafeței pe care se desfășoară procesul corosiv:
   - coroziune generalizată
   - coroziune locală
   - coroziune în puncte (pitting)

În coroziunea generalizată este afectată întreaga suprafață a metalului sau a aliajului, în timp ce în coroziunea locală procesele corozive se desfășoară pe porțiuni reduse, acestea fiind favorizate de impurități și defectele care apar în rețeaua metalică. Coroziunea pitting este caracteristică în special oțelurilor inoxidabile și apare sub forma unor puncte de diferite dimensiuni, care pot penetra metalul în profunzime.

Coroziunea generala sau continua poate fi uniforma (fig. 7.1 a), atunci când atacul coroziv se înregistrează pe întreaga suprafața, distrugând materialul pe aceeași adâncime, sau neuniforma (fig. 7.1 b), atunci când distrugerea are ioc pe întreaga suprafața, dar pe adâncimi variabile.

Coroziunea localizata sau discontinua reprezintă o concentrare a atacului pe anumite zone ale suprafeței metalice. Apare sub forma de pete de coroziune (fig.7.1 c), plăgi de coroziune (fig. 7.1 d), puncte de coroziune sau pittinguri (fig.7.1.e) sau pungi de coroziune (fig. 7.1 f).

7.2 Tipuri de coroziune

a. Coroziunea selectivă (fig. 7.1 i), este caracteristică aliajelor și se concretizează prin trecerea în soluție a componentului mai activ, fără apariția unei forme vizibile de atac și fără modificarea dimensiunilor aliajului (exemplul dezincarea alamelor, în care zincul este deplasat selectiv din aliaj).

b. Coroziunea intergranulară (coroziune intercristalină fig.7.1.g) are loc la limita cristalelor metalice, având ca efect pierderea rezistenței mecanice și a ductibilității.

c. Coroziunea fisurantă (transcristalină) se desfăşoară în profunzimea metalului şi se datorează acţiunii simultane a mediului agresiv cu impacturile mecanice, care solicită conductele. Coroziunea transcristalină (fig.7.1 h) se remarca prin distrugerea prin fisuri transgranulare. Se datorează tensiunilor interne ce apar in urma prelucrărilor mecanice, a tratamentelor termice sau a acţiunii conjugate dintre agentul agresiv si solicitante mecanice.

d. Cavitaţia corozivă apare în conductele şi utilajele în care agenţii corozivi circulă cu viteză mare (regim turbulent). Datorită vitezei mari a lichidului se pot desprinde porţiuni metalice, iar locurile respective sunt mai uşor atacabile de către mediile corozive.

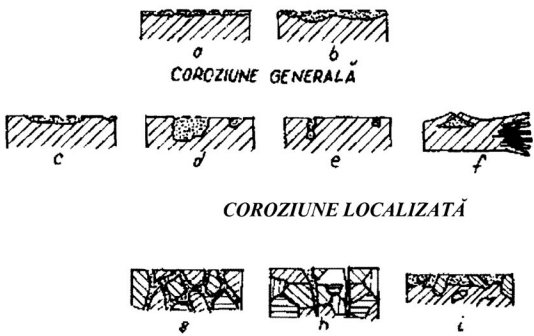


Fig. 7.1 - *Tipuri de coroziune*
a — coroziune generala uniforma; b — coroziune generala neuniforma; c — pete de coroziune;d - plăgi de coroziune; e puncte de coroziune (pittinguri); f - pungi de coroziune;g - coroziune intercristalină; h - coroziune transcristalină; i - coroziune selective

7.3 Procese de coroziune în condiții specifice

Dintre procesele de coroziune care se desfășoară in condiții specifice cele mai importante sunt:

a) coroziunea atmosferica

Este una din cele mai răspândite forme de distrugere a metalului, deoarece aproximativ 80% din construcțiile metalice funcționează in atmosfera. Fenomenul se desfășoară, in majoritatea cazurilor, după un mecanism electrochimie sub influenta peliculelor subțiri si foarte subțiri de umiditate.

După gradul de umectare a suprafețelor metalice, coroziunea atmosferica poate fi uscata sau umeda. In zonele anodice ale suprafețelor metalice, atomii metalici părăsesc rețeaua, punând in libertate electronii. Aceștia migrează până ating zonele catodice, unde sunt consumați. Componenții corozivi din atmosfera sunt următorii: bioxidul de sulf (principalul agent coroziv ai atmosferelor industriale si urbane) si hidrogenului sulfurat. Suprafețele pieselor expuse in atmosfera curata devin rezistente datorita formarii unei patine verzi (oxid) superficiale, care frânează distrugerea ulterioara a metalului.

b) coroziunea în sol

Coroziunea subterana prezenta la conducte, cabluri, rezervoare, reprezintă un proces complex, influențat in special de transportul oxigenului in sol si de conductivitatea solului. Solul este un mediu coroziv special, cu caracteristici deosebite de la un loc la altul, datorită umidității variabile, a procentului diferit de săruri dizolvate, a pH -ului variabil intre 3÷9,5.

c) coroziunea microbiologica

Este fenomenul de distrugere a metalelor sub acțiunea microorganismelor (bacterii).

d) coroziunea in prezenta solicitărilor mecanice

Datorita solicitărilor mecanice adăugate celor chimico-corozive distrugerea metalului este mult mai rapida. In funcție de modul in care acționează efortul mecanic si de forma distrugerii, pot sa apară forme variate de atac prin fisurare coroziva, oboseala la coroziune, coroziune prin frecare sau cavitație coroziva.

7.4 Reacții de coroziune

7.4.1 Reacții chimice de coroziune

Coroziunea metalelor se poate produce și în apa curentă, apa de mare, soluții de săruri sau soluții alcaline. Aproape în toate aceste sisteme, coroziunea se produce numai dacă este prezent oxigenul dizolvat. Soluțiile apoase dizolvă rapid oxigenul din aer și acesta reprezintă sursa de oxigen cerută de procesul de coroziune. Cea mai obișnuită coroziune de acest tip este ruginirea fierului, când este expus în atmosfera umedă sau apă:

$$4\ Fe + 6\ H_2O + 3\ O_2 \rightarrow 4\ Fe(OH)_3\downarrow \qquad (VII.1)$$

Conform ecuației (VII.1) fierul se combină cu apa și oxigenul, cu formare de hidroxid feric, un produs roșu brun, insolubil.

În condiții atmosferice, datorită posibilităților de uscare hidroxidul feric se deshidratează și se formează familiara rugină—oxidul roșu-brun de fier—conform ecuației:

$$2\ Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (VII.2)$$

Reacții similare se produc dacă zincul este expus în apă sau atmosferă umedă:

$$2\ Zn + 2\ H_2O + O_2 \rightarrow 2\ Zn(OH)_2\ \downarrow \qquad (VII.3)$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \qquad (VII.4)$$

Reacțiile de coroziune în mediul acid decurg cu formare de săruri și formare de hidrogen. Produșii de coroziune formați pot fi solubili sau insolubili. Exemple de reacții în care se obțin produși de coroziune solubili.

$$Fe + 2\ HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow \qquad (VII.5)$$

$$Zn + 2\ HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow \qquad (VII.6)$$

Pentru practică, prezintă interes și acele cazuri de coroziune în care se formează produși greu solubili. De exemplu coroziunea plumbului în acid sulfuric conduce rapid la obținerea sulfatului de plumb greu solubil, care formează un strat compact pe suprafața metalului, și îi conferă o bună protecție împotriva altor atacuri.

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.7)}$$

7.4.2 Reacții electrochimice de coroziune

Reacțiile electrochimice sunt reacții de oxidare sau reducere, care implică transfer de electroni prin interfața metal/soluție de electrolit. Să considerăm reacția : $Zn + 2\ HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$, reprezentând coroziunea zincului în soluție de acid clorhidric. Deoarece acidul clorhidric și clorura de zinc sunt disociate în soluții apoase, ecuația poate fi rescrisă astfel:

$$Zn + 2H^+ + 2\ Cl^- \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.8)}$$

Scrisă sub această formă, ecuația indică clar neparticiparea directă a ionilor de clor în reacție; ei apar nemodificați, de o parte și de alta a ecuației. Astfel, o ecuație mai simplă se poate scrie:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.9)}$$

În timpul reacției, zincul este oxidat la Zn^{2+} , iar ionii de hidrogen, sunt reduși la hidrogen gazos. Prin urmare, reacția (VII.9) poate fi separată în două reacții electrochimice parțiale:

– *o reacție de oxidare* (**reacția anodică**):

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad \text{(VII.10)}$$

– *o reacție de reducere* (**reacția catodică**):

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.11)}$$

Reacțiile (VII.10) și (VII.11) se produc simultan și cu aceeași viteză pe suprafața metalului. Acest fapt conduce la unul din principiile cele mai importante ale coroziunii electrochimice: în timpul coroziunii metalelor viteza reacției de oxidare este egală cu viteza reacției de reducere (de producere și consum de electroni).

Din punct de vedere al reacțiilor parțiale, procesele de coroziune sunt reprezentate de câteva reacții electrochimice generale.

Reacția anodică. în orice proces de coroziune, este oxidarea unui metal la ionul său:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad \text{(VII.12)}$$

Numărul de electroni eliberați în reacție (ze) este egal cu valența ionului metalic.

Reacția catodică, în orice proces de coroziune, este reducerea unei specii oxidate, prezentă în mediul de coroziune, care într-o formă generală este reprezentată de ecuația:

$$\nu_{ox} Ox + ze \rightarrow \nu_R R \qquad \text{(VII.13)}$$

în care Ox, R reprezintă forma oxidată, respectiv forma redusă a reactantului, iar ν_{Ox} si ν_R coeficienții stoechiometrici corespunzători.

Există multe reacții catodice care pot fi luate în considerație în coroziunea metalelor, dar cele mai comune sunt următoarele:

- degajarea hidrogenului în mediu acid:

$$2 H_3O^+ + 2e \rightarrow 2 H_2O + H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.14)}$$

- degajarea hidrogenului în medii neutre sau alcaline:

$$2 H_2O + 2e \rightarrow 2 OH^- + H_2 \uparrow \qquad \text{(VII.15)}$$

- reducerea oxigenului dizolvat, în mediu acid:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2 H_2O \qquad \text{(VII.16)}$$

- reducerea oxigenului dizolvat, în mediu neutru și alcalin:

$$O_2 + 2 H_2O + 4e \rightarrow 4 HO^- \qquad \text{(VII.17)}$$

- reducerea ionilor metalici:

$$M^{Z_2}{}^+ + (z_2 - z_1)e \rightarrow M^{Z_1}{}^+ \qquad \text{(VII.18)}$$

- depunerea de metal:

$$M^{z+} + ze \rightarrow M \qquad \text{(VII.19)}$$

Toate reacțiile catodice au ca trăsătură comună, consumarea electronilor eliberați în reacția anodică.

Reducerea ionilor de hidrogen (reactia VII.14) este reacția catodică care se produce în timpul coroziunii în acizi și cinetica ei

are de regulă rol determinant asupra vitezei de coroziune. Reacția (VII.15), reducerea moleculelor de apă cu degajare de hidrogen poate avea rol important în special în coroziunea metalelor foarte active (zinc, aluminiu) în medii alcaline.

Reducerea oxigenului (VII.16 si VII.17) este o reacție catodică foarte importantă deoarece oxigenul este prezent în toate mediile naturale și în soluțiile expuse la atmosfera, ceea ce îl face unul din cei mai comuni agenți de coroziune.

Reducerea ionilor metalici (VII.18) și depunerea de metal (VII.19) deși mai puțin comune, cauzează serioase probleme de coroziune.

Toate reacțiile de coroziune sunt simple combinații ale unei reacții anodice cu una sau mai multe reacții catodice. Majoritatea proceselor de coroziune pot fi interpretate cu ajutorul celor șapte reacții electrochimice prezentate mai sus. Să observăm ce se întâmplă când fierul este imersat în apă sau apă de mare, care este în contact cu atmosfera; reacția anodică este reprezentată de oxidarea fierului:

$$2\ Fe \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 4e \qquad \text{(VII.20)}$$

Deoarece mediul este în contact cu atmosfera, el conține oxigen dizolvat. Apa și apa de mare sunt medii neutre și astfel reacția catodică este dată de ecuația (VII.17). Reținând că ionii Na^+ si Cl^- (proveniți din disocierea clorurii de sodiu) nu participă la reacție, reacția totală poate fi obținută prin însumarea ecuațiilor (VII.20) și (VII.17):

$$2\ Fe + 2\ H_2O + O_2 \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ HO^- \rightarrow 2\ Fe(OH)_2 \qquad \text{(VII.21)}$$

Produșii celor două reacții parțiale, Fe^{2+} si HO^-, reacționează imediat cu formarea $Fe(OH)_2$ insolubil, care este instabil în prezența oxigenului, fiind oxidat la hidroxid feric (rugină):

$$2\ Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ Fe(OH)_3 \qquad \text{(VII.22)}$$

Exemplul clasic al unei reacții de înlocuire, interacțiunea zincului cu o soluție de sulfat de cupru ($Zn + CuSO4 \rightarrow ZnSO4 + Cu\downarrow$) este însumarea reacției anodice de oxidare a zincului și a reacției catodice de reducere a ionilor cuprici:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad \text{(VII.23)}$$

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad \text{(VII.24)}$$

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad \text{(VII.25)}$$

Ecuația VII.25) este în esență identică cu ecuația $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu\downarrow$

În timpul coroziunii se pot produce mai multe reacții anodice sau catodice. Când un aliaj se corodează, metalele componente trec în soluție sub forma ionilor respectivi. Și mai importantă este producerea mai multor reacții catodice pe suprafața metalului.

Considerând coroziunea zincului într-o soluție de acid clorhidric, care conține oxigen dizolvat, două reacții catodice sunt posibile: reducerea ionilor de hidrogen (VII.14) și reducerea oxigenului (VII.17).

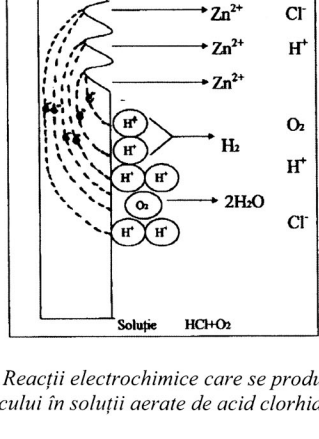


Fig. 7.2 - *Reacții electrochimice care se produc la coroziunea zincului în soluții aerate de acid clorhidric.*

Pe suprafața zincului există două reacții consumatoare de electroni. Deoarece viteza de oxidare trebuie să fie egală cu viteza de reducere, creșterea vitezei totale a reacției de reducere va determina intensificarea reacției de dizolvare a zincului.

Prin urmare soluțiile acide conținând oxigen dizolvat sunt mai

agresive față de cele dezaerate.

Același efect se observă dacă un alt oxidant este prezent în soluția acidă. O impuritate frecventă în acidul clorhidric tehnic este ionul Fe^{3+} ($FeCl_3$). Metalul se corodează mult mai rapid într-un astfel de acid impur deoarece există două reacții catodice: reducerea ionilor de hidrogen (VII.14) și reducerea ionilor ferici:

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(VII.26)}$$

Deoarece reacțiile anodice și catodice, care se produc în timpul coroziunii sunt dependente mutual, este posibil să se reducă efectele coroziunii prin micșorarea vitezei uneia din reacțiile parțiale. Se poate, astfel, reduce coroziunea metalului în soluții de acid clorhidric prin îndepărtarea impurităților sau a oxigenului dizolvat. Fierul nu se corodează în apă sau apă de mare în absența oxigenului, deoarece nu există reacție catodică posibilă.

Aluminiul este corodat în mediul alcalin cu degajare de hidrogen și cu formare de săruri solubile, în care aluminiul intră sub formă ionică (Al^{3+}) sau în compoziția anionilor complecși.

Reacțiile implicate în proces sunt următoarele:

a) reacție anodică

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e \qquad \text{(VII.27)}$$

b) reacție catodică

$$3\,H_2O + 3e \rightarrow 3OH^- + 3/2H_2 \qquad \text{(VII.28)}$$

Pe măsura formării lor, produșii primari de coroziune interacționează formând hidroxidul de aluminiu:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \qquad \text{(VII.29)}$$

Reacția totală dintre aluminiu și hidroxidul de sodiu poate fi scrisă simplificat sub forma:

$$Al + 3H_2O \xrightarrow{NaOH} Al(OH)_3 + 3/2\,H_2 \qquad \text{(VII.30)}$$

La concentrații mari alcaline hidroxidul format este dizolvat și pe suprafața metalică nu se formează nici un strat protector:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [AlO_2]^- + 2\,H_2O \qquad \text{(VII.31)}$$

La concentrații mici de alcalii suprafața aluminiului se pătează, ca urmarea a formării peliculei cvasistabile de $Al(OH)_3$. Asupra procesului de dizolvare, influențează puternic temperatura; ridicarea temperaturii cu 10^0C duce la dublarea vitezei de dizolvare a aluminiului.

7.5. Termodinamica proceselor de coroziune electrochimică. Diagrame *Pourbaix*

Folosind datele termodinamice privind reacțiile dintre diferitele metale sau nemetale și apă, combinându-le cu date asupra solubilității oxizilor și hidroxizilor, precum și cu constantele de echilibru ale acestor reacții, Pourbaix și colaboratorii au elaborat așa-numitele diagrame potențial-pH sau diagrame Pourbaix, care indică fazele termodinamic stabile ale unui metal, ale compușilor săi și ale apei funcție de potențialul de electrod și de pH. Pentru obținerea acestor diagrame este necesar să se scrie toate reacțiile de echilibru, chimice și electrochimice, care au loc în prezența unei soluții apoase, exprimând și apa lichidă, H_2O, ionii de hidrogen, H^+, și electronii liberi, e^-.

Pentru a trasa diagramele, de obicei, se studiază patru tipuri de reacții ce pot avea loc în soluțiile apoase și anume: 1) reacții în care nu sunt implicați nici ioni de hidrogen, nici electroni; 2) reacții în care sunt implicați numai ioni de hidrogen; 3) reacții în care sunt implicați numai electroni; 4) reacții în care sunt implicați și ioni de hidrogen și electroni.

Reacțiile de tipul 2 depind numai de pH, reacțiile de tipul 3 depind numai de potențialul de electrod, iar reacțiile de tipul 4 depind și de potențial și de pH.

Pentru a vedea cum se obține o asemenea diagramă, vom folosi sistemul Fe – H2O descris de Pourbaix încă din 1945. Când se corodează fierul în apă, ce conține oxigen, au loc simultan un mare număr de reacții în urma cărora metalul se dizolvă sub formă de ioni sau se formează, prin reacții secundare, hidroxizi și oxizi de valență diferită. Cele mai semnificative reacții ale fierului cu apa, precum și formulele de echilibru corespunzătoare, sunt următoarele:

a) Reacții eterogene la care participă o singură substanță solidă și în care nu sunt implicați electronii:

$$Fe^{2+}+2H_2O=Fe(OH)_2+2H^+ \qquad \log[Fe^{2+}]=13{,}29-2pH \quad \text{(VII.32)}$$

$$Fe^{3+}+3H_2O= Fe(OH)_3 + 3\ H^+ \quad \log [Fe^{3+}] = 4{,}82-3pH \quad \text{(VII.33)}$$

$$2Fe^{3+}+3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ \quad \log [Fe^{3+}] = -0{,}72-3pH \quad \text{(VII.34)}$$

b) Reacții eterogene la care participă o singură substanță solidă și în care sunt implicați electronii:

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^- \quad \varepsilon = -0{,}44 + 0{,}0295 \log [Fe^{2+}] \quad \text{(VII.35)}$$

$$Fe = Fe^{3+} + 3e \quad \varepsilon = -0{,}037 + 0{,}0918 \log [Fe^{3+}] \quad \text{(VII.36)}$$

$$Fe^{2+}+3H_2O=Fe(OH)_3+3H^++e \quad \text{(VII.37)}$$
$$\varepsilon = 1{,}057-0{,}177pH-0{,}0591\log [Fe^{2+}]$$

$$2Fe^{2+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^++2e \quad \text{(VII.38)}$$
$$\varepsilon = 0{,}728 - 0{,}177\ pH-0{,}051\ \log [Fe^{2+}]$$

$$3Fe^{2+}+4H_2O=Fe_3O_4+8H^++2e \quad \text{(VII.39)}$$
$$\varepsilon = 0{,}980 - 0{,}236\ pH-0{,}088\ \log [Fe^{2+}]$$

c) Reacții eterogene la care participă două substanțe solide:

$$Fe+2H_2O=Fe(OH)_2+2H^++2e \quad \varepsilon = -0{,}047-0{,}0591\ pH \quad \text{(VII.40)}$$

$$3Fe+4H_2O=Fe_3O_4+8H^++8e \quad \varepsilon = -0{,}085-0{,}0591\ pH \quad \text{(VII.41)}$$

$$Fe+3H_2O=Fe(OH)_3+3H^++3e \quad \varepsilon = 0{,}0500-0{,}0591\ pH \quad \text{(VII.42)}$$

$$2Fe+3H_2O=Fe_2O_3+6H^++6e \quad \varepsilon = -0{,}051-0{,}0591\ pH \quad \text{(VII.43)}$$

Folosind ca bază ecuațiile de mai sus, se obțin două diagrame de echilibru pentru care se consideră ca produși de reacție solizi fie hidroxizii (figura 7.3), fie oxizii (figura 7.4). Dacă se acceptă în prima aproximație că fierul este corodabil sau necorodabil într-o soluție apoasă care inițial nu conține ionii de fier, după cum cantitatea de fier ce poate fi dizolvată este mai mare sau mai mică decât 10^{-6} atomi-gram/l (0,06 mg ioni de fier pe litru), liniile din figurile 7.3 și 7.3 (liniile de echisolubilitate − 6) fac distincția clară dintre zona în care coroziunea este posibilă și aceea în care nu este posibilă.

În figura 7.5 se prezintă același sistem, unde este trecută numai linia de echisolubilitate – 6, care definește domeniul de coroziune, pasivitate și imunitate. În domeniul în care nu există coroziune se disting două regiuni și anume, o regiune în care forma solidă stabilă este metalul (domeniul de imunitate sau protecție catodică) și regiunea în care forma solidă stabilă este un oxid (domeniul de pasivitate). Totuși, aceste diagrame dau informații numai asupra posibilității termodinamice a reacțiilor de electrod. Cu alte cuvinte, nu este posibil să se tragă concluzii cu privire la viteza reală de desfășurare a procesului de coroziune.

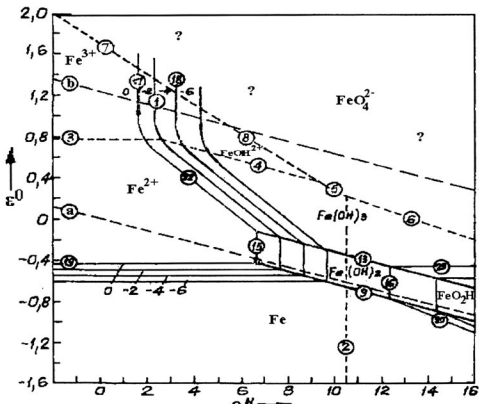


Fig. 7.3 - *Diagrama potențialului de electrod funcție de pH pentru sistemul Fe-H_2O, considerând ca substanțe solide numai Fe, $Fe(OH)_2$ și $Fe(OH)_3$ (după M. Pourbaix). Liniile a și b arată domeniul de stabilitate a apei: explicația este valabilă și pentru figurile 7.3. și 7.4*

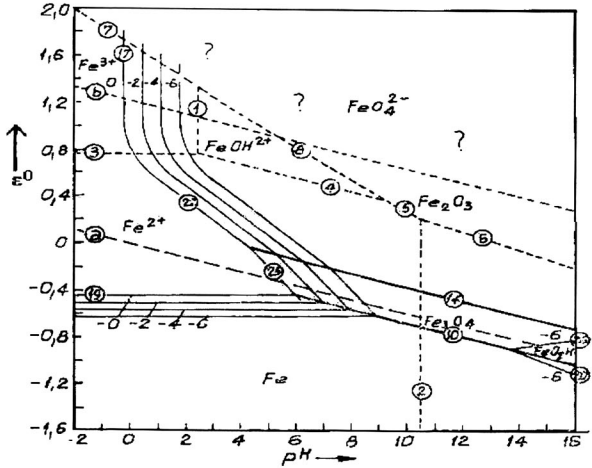


Fig. 7.4 - *Diagrama potențialului de electrod funcție de pH, pentru sistemul Fe-H_2O, considerând ca substanțe solide Fe, Fe_3O_4 și Fe_2O_3 (după M. Pourbaix)*

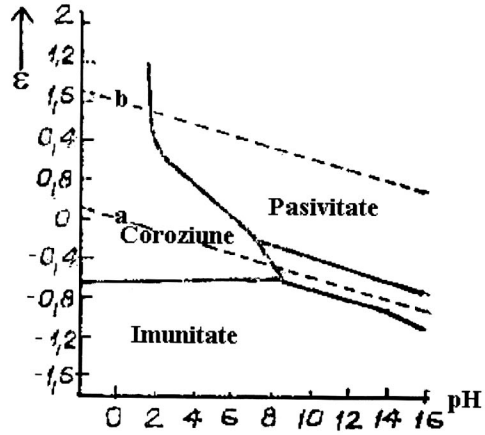


Fig. 7.5 - *Diagrama Pourbaix pentru coroziunea fierului cu indicarea domeniilor de coroziune, pasivitate și imunitate.*

Simplificat, o diagramă Pourbaix pentru sistemul Fe–H_2O este redată în figura 7.6

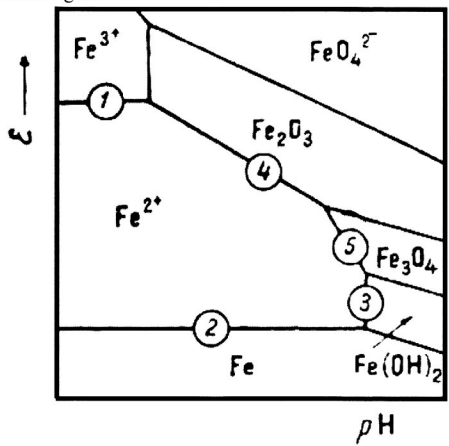


Fig. 7.6 - *Forma simplificată a unei diagrame Pourbaix pentru sistemul Fe–H_2O*

Liniile 1-5 sunt reprezentate de următoarele reacții:

1. $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$ (VII.44)

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \quad \varepsilon = 0{,}77 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (7.1)$$

2. $Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$ (VII.45)

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Fe/Fe^{2+}} + 0{,}0295 \lg[Fe^{2+}]; \quad \varepsilon = -0{,}44 + 0{,}059 \lg[Fe^{2+}] \qquad (7.2)$$

3. $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\,H^+$ (VII.46)

$$P_{Fe(OH)_2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-14.71} \qquad (7.3)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad (7.4)$$

$$\lg[H_3O^+][OH^-] = -14\ ; \tag{7.5}$$

$$-pH + \lg[OH^-] = -14 \tag{7.6}$$

$$\lg[OH^-] = pH - 14 \tag{7.7}$$

$$\lg[Fe^{2+}] + 2\lg[OH^-] = -14{,}71 \tag{7.8}$$

$$\lg[Fe^{2+}] = -14{,}71 - 2pH + 28 = 13{,}29 - 2pH \tag{7.9}$$

$$pH = 13{,}29/2 = 6{,}65 \tag{7.10}$$

4. $2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e$ (VII.47)

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + 3 \cdot 0{,}059\lg[H^+] - 0{,}059\lg[Fe^{2+}] \tag{7.11}$$

$$\varepsilon = 0{,}73 - 0{,}177pH - 0{,}059\lg[Fe^{2+}] \tag{7.12}$$

5. $3Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$ (VII.48)

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe_3O_4} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[H^+]^8}{[Fe^{2+}]^3} = \varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe_3O_4} + 4 \cdot 0{,}059\lg[H^+] - 3/2.0{,}059\lg[Fe^{2+}] \tag{7.13}$$

$$\varepsilon = 0{,}98 - 0{,}236\text{pH} - 3/2.0{,}059\lg[Fe^{2+}] \tag{7.14}$$

Analiza unei astfel de diagrame Pourbaix permite stabilirea limitelor de existență a stării pasive, de imunitate și de coroziune a materialului în cauză. O formă simplificată, pentru fier este redată în figura 7.7.

Sub linia orizontală inferioară, fierul este termodinamic imun, în mediul acid sau neutru, traversarea stratului dublu metal / electrolit de către ionii de Fe^{2+} fiind împiedicată de concentrația mare de electroni de la suprafața metalului. Deasupra acestei linii, există domeniul în care fierul se corodează.

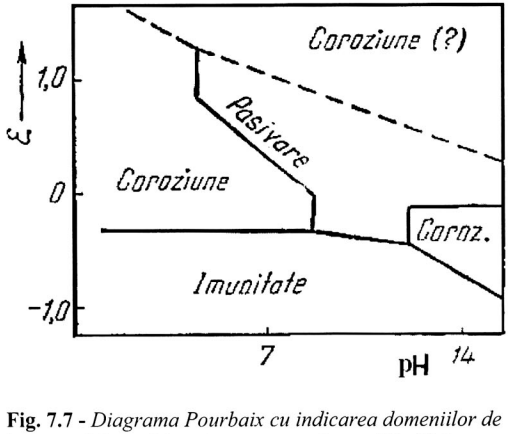


Fig. 7.7 - *Diagrama Pourbaix cu indicarea domeniilor de coroziune, pasivitate şi imunitate pentru sistemul Fe-H_2O*

Dacă, în urma polarizării anodice sau în urma coroziunii naturale concentraţia ionilor de H^+ scade puternic în electrolitul respectiv, pH-ul poate să crească la valori ce situează metalul în zona pasivă; fierul nu se dizolvă la pH-uri cuprinse între 9 şi 13 datorită filmului de $Fe(OH)_2$ sau Fe_2O_3 ce se formează pe suprafaţa lui. Depăşind anumite valori ale pH-ului şi ale potenţialului, starea pasivă poate să dispară, oxidul dizolvându-se sub formă de ferat.

7.6. Fenomenologia coroziunii electrochimice. Conceptul de potenţial mixt

Tratarea modernă a procesului de coroziune electrochimică interpretează suprafaţa electrodului ca fiind un singur macroelectrod, pe care au loc reacţii de dizolvarea spontane, simultane şi care sunt statistic independente. Procesul faradic anodic asociat oxidării metalului trebuie compensat de un proces catodic, de depolarizare, în care se consumă electronii generaţi în procesul anodic. De aceea, procesele anodic şi catodic sunt cuplate şi se vor desfăşura cu aceeaşi viteză netă şi la un potenţial comun, numit potenţial mixt. Mulţi ani a persistat ideea că suprafaţa metalului care se corodează este alcătuită din diverse regiuni sau zone cu potenţiale relative negative sau pozitive, unde au loc procesele anodice şi catodice. De fapt acest lucru nu se poate întâmpla, deoarece metalul este o suprafaţă

echipotențială: pot exista zone locale, care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice, dar ele se desfășoară la același potențial. Spre deosebire de sistemele de electrozi, unde au loc reacții de echilibru și cărora le este caracteristic potențialul de electrod exprimat prin ecuația termodinamică de tip Nernst, la sistemele de electrozi ce se corodează, la suprafața acestora au loc simultan mai multe reacții de interfață și în această situație suprafața nu mai este caracterizată de un potențial de echilibru nernstinian, ci e un potențial de electrod ireversibil, denumit potențial mixt. În mod obișnuit, pentru electrozii ce se corodează, aceste procese simultane sunt următoarele:

Proces anodic

$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze \qquad \text{(VII.49)}$$

Proces catodic

$$H^+ + e \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2 \qquad \text{(VII.50)}$$

$$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4\,OH^- \qquad \text{(VII.51)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(VII.52)}$$

Conceptul potențialului mixt denumit și potențial de coroziune împreună cu principiul suprapunerii curbelor parțiale tensiune – curent formează baza cinetică a teoriei electrochimice a coroziunii. Formarea potențialului mixt al unui metal ce se corodează este ilustrată de diagrama de polarizare prezentată în figura 7.8.

Curbele de polarizare din această figură descriu reacțiile metalului (7.53) în prezența unor procese redox de tipul (7.54).

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze \qquad \text{(VII.53)}$$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad \text{(VII.54)}$$

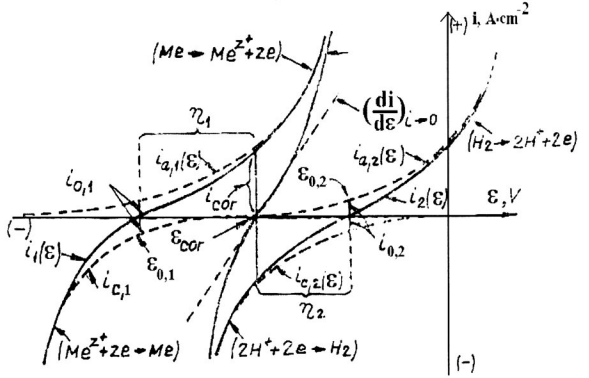


Fig. 7.8. - *Diagrama de polarizare a electrodului ce se corodează*

În figura 7.8. $i_1(\varepsilon)$ este curba de polarizare staționară corespunzătoare reacțiilor metalului. Ea este compusă aditiv din $i_{a1}(\varepsilon)$ (reacția parțial anodică: Me → Me^{z+} + ze) și $i_{c1}(\varepsilon)$ (reacția parțial catodică: Me^{z+} + ze → Me). În acest fel pe baza principiului suprapunerii curbelor parțiale potențial – curent rezultă:

$$i_1(\varepsilon) = i_{a1}(\varepsilon) - i_{c1}(\varepsilon) \tag{7.15}$$

Curba $i_2(\varepsilon)$ reprezintă polarizarea staționară corespunzătoare reacției redox (VII.54) fiind compusă din reacțiile parțiale $i_{a2}(\varepsilon)$ ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$) și $i_{c2}(\varepsilon)$ ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$).

$$-i_2(\varepsilon) = i_{a2}(\varepsilon) - i_{c2}(\varepsilon) \tag{7.16}$$

Curba i(ε) reprezintă curba totală de polarizare pentru un metal ce se corodează. Ea este compusă aditiv din cele două curbe $i_1(\varepsilon)$ și $i_2(\varepsilon)$ care sunt independente una de cealaltă la aceeași valoare de potențial. Acest este principiul combinării aditive al tuturor proceselor parțiale de la suprafața unui electrod, pentru a obține curba totală potențial – curent. În figura 7.8. potențialul (ε_{cor}) corespunzător curentului zero nu reprezintă nici echilibrul reacției (VII.53) și nici echilibrul reacției (VII.54), ci potențialul mixt sau potențialul de

coroziune. În această situație, valorile celor doi curenți parțiali sunt egale, $i_1(\varepsilon_{cor}) = i_2(\varepsilon_{cor})$ dar curenții sunt de semn opus.

$$\varepsilon_{cor} \neq \varepsilon_{01} \qquad \varepsilon_{cor} \neq \varepsilon_{02} \qquad \varepsilon_{01} < \varepsilon_{cor} < \varepsilon_{02}$$

7.7 Ecuația vitezei procesului de coroziune

Viteza reacțiilor de oxidare și reducere implicată în procesul de coroziune electrochimică poate fi exprimată pe baza teoriei potențialului mixt și a ecuațiilor cinetice ale procesului de transfer de sarcină. Pentru obținerea ecuației cinetice a procesului global e coroziune, înțeles ca un proces tipic de transfer de sarcină, se fac următoarele precizări:

- viteza procesului e coroziune poate fi obținută pe baza ecuațiilor Buttler – Volmer
- căderea ohmică în electrolit și la interfață este neglijabilă
- supratensiunea de difuziune este absentă
- potențialul de coroziune nu are o valoare apropiată de nici una din cele două potențiale reversibile ale reacțiilor de oxidare ale metalului sau de reducere a depolarizantului
- întreaga suprafață metalică este perfect omogenă (este lipsită de zone catodice și anodice distincte sau separate localizate pe ea) adică întreaga suprafață funcționează simultan ca zonă anodică cât și ca zonă catodică
- lipsa totală a reacțiilor electrochimice secundare

În cazul în care se consideră perechea de oxidare și reducere (VII.53 și VII.54), care reprezintă reacția de dizolvare a metalului și respectiv reacția de reducere a depolarizantului, a unui metal ce se corodează într-un mediu electrolitic, la un potențial mixt (ε_{cor}) viteza reacției (VII.53) poate fi exprimată prin relația (7.15) iar viteza reacției (VII.54) prin relația (7.16). Astfel, viteza netă a procesului global de coroziune i este dată de relația (7.17)

$$i(\varepsilon) = i_1(\varepsilon) - i_2(\varepsilon) \tag{7.17}$$

Din figura 7.8 se poate observa că în cele mai multe cazuri se poate neglija atât reacția de reducere a metalului, cât și reacția de oxidarea depolarizantului. În aceste condiții viteza netă a procesului global de coroziune devine:

$$i(\varepsilon) = i_{a1}(\varepsilon) - i_{c1}(\varepsilon) + i_{a2}(\varepsilon) - i_{c2}(\varepsilon) \tag{7.18}$$

$$i(\varepsilon) = i_{a1}(\varepsilon) - i_{c2}(\varepsilon) \tag{7.19}$$

Folosind relațiile de tip Volmer pentru curenții parțiali anodici și catodici rezultă:

$$i_{a1} = i_{01} \exp\left[\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_1)zF\alpha}{RT}\right] \tag{7.20}$$

$$i_{c1} = i_{01} \exp\left[-\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_1)zF\beta}{RT}\right] \tag{7.21}$$

$$i_{a2} = i_{02} \exp\left[\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_2)zF\alpha}{RT}\right] \tag{7.22}$$

$$i_{c2} = i_{02} \exp\left[-\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_2)zF\beta}{RT}\right] \tag{7.23}$$

Astfel relația (7.19) se poate exprima sub forma:

$$i = i_{01} \exp\left[\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_1)zF\alpha}{RT}\right] - i_{02} \exp\left[-\frac{(\eta + \Delta\varepsilon_2)zF\beta}{RT}\right] \tag{7.24}$$

Prelucrând relația (7.24) se obține:

$$\mathrm{i} = \mathrm{i}_{01} \exp\left(\frac{\mathrm{zF}\alpha\eta}{\mathrm{RT}}\right) \cdot \exp\left(\frac{\mathrm{zF}\alpha\Delta\varepsilon_1}{\mathrm{RT}}\right) - \mathrm{i}_{02} \exp\left(-\frac{\mathrm{zF}\beta\eta}{\mathrm{RT}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\mathrm{zF}\beta\Delta\varepsilon_2}{\mathrm{RT}}\right) \tag{7.25}$$

Când $\eta = 0$, adică la valoare potențialului de coroziune, $i = 0$ rezultă:

$$i_{01} \cdot \exp\left(\frac{zF\alpha\Delta\varepsilon_1}{RT}\right) = i_{02} \cdot \exp\left(-\frac{zF\beta\Delta\varepsilon_2}{RT}\right) = i_{cor} \tag{7.26}$$

Astfel, pentru ecuația (7.25) se obține următoarea formă:

$$i = i_{cor}\left[\exp\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\beta\eta}{RT}\right)\right] \qquad (7.27)$$

Notând $\frac{zF\alpha}{RT} = \frac{1}{b_{a1}}$ şi $\frac{zF\beta}{RT} = \frac{1}{b_{c2}}$ ecuaţia vitezei procesului de coroziune este:

$$i = i_{cor}\left[\exp\left(\frac{\eta}{b_{a1}}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b_{c2}}\right)\right] \qquad (7.28)$$

7.8 Determinarea curenţilor de coroziune

7.8.1 Determinarea curentului de coroziune utilizând polarizaţia Tafel

Ecuaţia (7.28) arată că viteza procesului de coroziune este descrisă de cei doi termeni ai săi, anodic şi catodic. Acest lucru permite obţinerea pe cale grafică a parametrului principal de coroziune, i_{cor} , prin trasarea curbelor de polarizare semilogaritmice atât pentru procesul anodic cât şi pentru procesul catodic, aşa cum arată figura 7.9, de unde se observă că domeniul de potenţial în care predomină o singură reacţie parţială (anodică sau catodică) curba de polarizare este liniară (linia Tafel) pentru reacţii de transfer electronic pur.

Pentru $\eta \geq 52mV$ şi $\varepsilon >> \varepsilon_{cor}$ rezultă $\exp\left(-\frac{\eta}{b_{c2}}\right) \to 0$. Ecuaţia (7.28) ia următoarea formă:

$$i = i_{cor}\exp\left(\frac{\eta}{b_{a1}}\right) \qquad (7.29)$$

Prin logaritmare se obţine:

$$\ln i = \ln i_{cor} + \frac{\eta}{b_{a1}} \qquad (7.30)$$

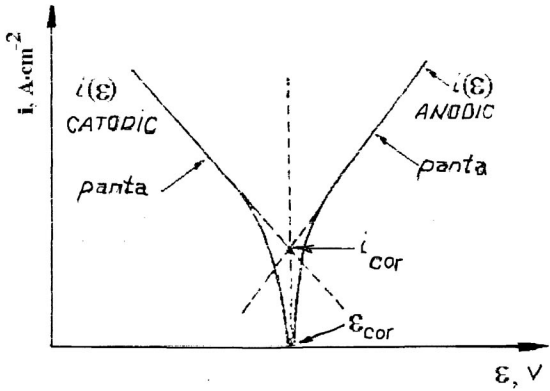


Fig. 7.9 - *Curbele de polarizare pentru obţinerea curentului de coroziune, arătând şi liniile Tafel ale reacţiilor parţiale sub controlul transferului de sarcină*

$$2{,}303\lg i = 2{,}303\lg i_{cor} + \frac{\eta}{b_{a1}} \tag{7.31}$$

$$\lg i = \lg i_{cor} + \frac{\eta}{2{,}303 b_{a1}} \tag{7.32}$$

$2{,}303 b_{a1} = b_a$ = panta Tafel anodică

$$\eta = b_a \lg i - b_a \lg i_{cor} \tag{7.33}$$

$$\left(\frac{d\eta}{d\lg i}\right)_{\eta > 52mV} = b_a = tg\alpha \tag{7.34}$$

Pentru $\eta \leq -52\,mV$ rezultă $\exp\left(\frac{\eta}{b_{a1}}\right) \to 0$; ecuația (7.28) devine:

$$i = i_{cor} \exp\left(-\frac{\eta}{b_{c2}}\right) \tag{7.35}$$

Prin logaritmare și prelucrarea expresiilor se obțin:

$$\ln i = \ln i_{cor} - \frac{\eta}{b_{c2}} \tag{7.36}$$

$$\lg i = \lg i_{cor} - \frac{\eta}{2{,}303 b_{c2}} \tag{7.37}$$

$$\lg i = \lg i_{cor} - \frac{\eta}{2{,}303 b_{c2}} \tag{7.38}$$

$2{,}303 b_{c2} = b_c$ = panta Tafel catodică

$$\eta = b_c \lg i_{cor} - b_c \lg i_{cor} \tag{7.39}$$

Din ecuațiile (7.33) și (7.39) se observă că reprezentând grafic $\eta = f(lg\ i)$ se obțin drepte ale căror intersecții cu abscisa dau valoarea parametrului principal de coroziune $lg\ i_{cor}$.

7.8.2 Polarizația liniară. Metoda rezistenței de polarizare

Așa cum arată relația (7.28) ecuația care leagă curentul de coroziune, care este viteza procesului, de potențialul de coroziune, care este forța sa motrice, este o relație complexă neliniară. În literatura de specialitate cea mai cunoscută relație liniară este ecuația Stern – Geary, care se obține ușor din ecuația (7.28) dacă se consideră:

$\frac{\eta}{b_{a1}} << 1$ și $\frac{\eta}{b_{c2}} << 1$ ecuația (7.28) ia forma:

$$i = i_{cor}\left(1 + \frac{\eta}{b_{a1}} - 1 + \frac{\eta}{b_{c2}}\right) \tag{7.40}$$

Prin rearanjarea termenilor se obține:

$$i = i_{cor}\eta\left(\frac{1}{b_{a1}} + \frac{1}{b_{c2}}\right) \tag{7.41}$$

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta\to 0} = R_p^{-1} = \text{conductanță de polarizare} \tag{7.42}$$

$$i_{cor} = \left(\frac{b_{a1}b_{c2}}{b_{a1} + b_{c2}}\right)\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta\to 0} \text{ - ecuația Stern-Geary} \tag{7.43}$$

Se fac următoarele notații: $b_{a1} = \frac{b_a}{2{,}303}$ și $b_{c1} = \frac{b_c}{2{,}303}$ iar relația (7.43) devine: $i_{cor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2{,}303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$ (7.44)

Ca urmare tehnica aceasta de calcul a curentului de coroziune s-a denumit tehnica rezistenței de polarizare. Dacă rezistența de polarizare se definește ca raportul

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{\varepsilon_{cor}} \tag{7.45}$$

și combinând constantele într-una singură sub forma:

$$B = \frac{b_a b_c}{2{,}303(b_a + b_c)} \tag{7.46}$$

curentul de coroziune se poate calcula cu formula:

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p} \tag{7.47}$$

Dimensiunea lui R_p obținută din curbele potențial – curent este ohmul (Ω) așa cum se observă din figura 7.10

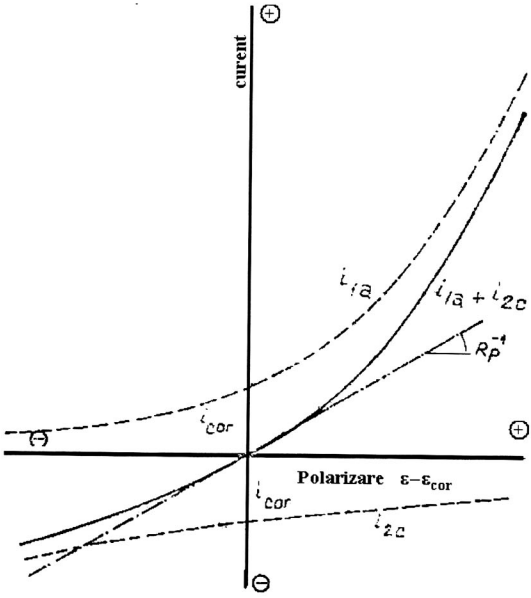


Fig. 7.10 – *Curbele de polarizare pentru determinarea rezistenței de polarizare*

Pentru măsurarea lui R_p este necesară trasarea curbei de polarizare anodică și catodică la potențiale pozitive și negative mici față de potențialul de coroziune.

În domeniul anodic sau catodic explorarea practică se face la ± 20mV. Din figura 7.10 rezistența de polarizare se calculează din panta dreptei care trece prin origine. R_p se poate determina făcând măsurători numai pe domeniul anodic. Astfel ecuația (7.27) în domeniul de explorare practică pentru $\eta \leq 20mV$ devine :

$$i = i_{cor}\left(\frac{zF\alpha\eta}{RT} + \frac{zF\beta\eta}{RT}\right) \qquad (7.48)$$

Prin rearanjarea termenilor se obține:

$$i = i_{cor}\eta\frac{zF}{RT}(\alpha+\beta) \tag{7.49}$$

deoarece $\alpha+\beta=1, \eta = \frac{RT}{zFi_{cor}}\cdot i$ (7.50)

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{\eta\to 0} = R_p = \frac{RT}{zFi_{cor}} \tag{7.51}$$

Reprezentând grafic $\eta = f(i)$ se obține o dreaptă, care trece prin origine și a cărei pantă este R_p. Compararea celor două procedee grafice de determinare a curentului de coroziune arată că măsurarea întregii curbe de polarizare la valori îndepărtate ale potențialului față de potențialul de coroziune (figura 7.9) conduce la determinarea atât a curentului de coroziune cât și a parametrilor Tafel b_a și b_c, pe când măsurarea curbei de polarizare numai în vecinătatea potențialului de coroziune (figura 7.10) conduce la obținerea rezistenței de polarizare, iar valoarea constantei B din ecuația (7.46) trebuie obținută prin experimente independente.

7.8.3. Determinarea curentului de coroziune utilizând ecuația Radhakrischnamurty

Pornind de la expresia generală (7.18) în care se înlocuiesc curenții parțiali anodici și catodici cu expresiile (7.20; 7.21; 7.22; 7.23) se obține relația:

$$i = i_{01}\exp\left(\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}\right) - i_{01}\exp\left(-\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{c1}}\right) + i_{02}\exp\left(\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{a2}}\right) - i_{02}\exp\left(-\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right) \tag{7.52}$$

Cazul a:

$$\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}} << 1; \quad \frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{c1}} << 1; \quad \frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}} << 0;$$

$$\exp\left(\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{a2}}\right) = neglijabil$$

Astfel expresia (7.52) devine:

$$i = i_{01}\left(1+\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}-1+\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{c1}}\right)-i_{02}\exp\left(-\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right) \quad (7.53)$$

$$i = i_{01}(\eta+\Delta\varepsilon_1)\left(\frac{1}{b_{a1}}+\frac{1}{b_{c1}}\right)-i_{02}\exp\left(-\frac{\eta}{b_{c2}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right) \quad (7.54)$$

Pentru η=0, i=0

$$i_{01}\Delta\varepsilon_1\left(\frac{1}{b_{a1}}+\frac{1}{b_{c1}}\right)-i_{02}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right)=0 \quad (7.55)$$

$$i_{01}\Delta\varepsilon_1\left(\frac{1}{b_{a1}}+\frac{1}{b_{c1}}\right)=i_{02}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right)=i_{cor} \quad (7.56)$$

Când $\eta << b_{c2}$, $i = i_{01}\eta\left(\frac{1}{b_{a1}}+\frac{1}{b_{c1}}\right)+i_{cor}-i_{cor}\left(1-\frac{\eta}{b_{c2}}\right)$ (7.57)

Prin rearanjarea termenilor se obține:

$$i = i_{01}\eta\left(\frac{1}{b_{a1}}+\frac{1}{b_{c1}}\right)+i_{cor}-i_{cor}+\frac{i_{cor}\eta}{b_{c2}} \quad (7.58)$$

$$i=\frac{i_{cor}\eta}{\Delta\varepsilon_1}+\frac{i_{cor}\eta}{b_{c2}} \quad (7.59)$$

$$i = i_{cor}\eta\left(\frac{1}{\Delta\varepsilon_1}+\frac{1}{b_{c2}}\right) \quad (7.60)$$

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta\to 0}=i_{cor}\left(\frac{1}{\Delta\varepsilon_1}+\frac{1}{b_{c2}}\right) \quad (7.61)$$

Cazul b:

$$\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{a2}}<<1;\ \frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}<<1;\ \frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}>>0;$$

$$\exp\left(-\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{c1}}\right)=neglijabil$$

Ecuația (7.52) ia următoarea formă:

$$i=i_{01}\exp\left(\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}\right)+i_{02}\left(1+\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{a2}}-1+\frac{\eta+\Delta\varepsilon_2}{b_{c2}}\right) \quad (7.62)$$

$$i=i_{01}\exp\left(\frac{\eta+\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}\right)+i_{02}(\eta+\Delta\varepsilon_2)\left(\frac{1}{b_{a2}}+\frac{1}{b_{c2}}\right) \quad (7.63)$$

Pentru η=0, i=0.

$$i_{01}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}\right)+i_{02}\Delta\varepsilon_2\left(\frac{1}{b_{a2}}+\frac{1}{b_{c2}}\right)=0 \quad (7.64)$$

$$i_{01}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_1}{b_{a1}}\right)=-i_{02}\Delta\varepsilon_2\left(\frac{1}{b_{a2}}+\frac{1}{b_{c2}}\right)=i_{cor} \quad (7.65)$$

Prin rearanjarea termenilor se obțin ecuațiile:

Când $\eta << b_{a1}$,

$$i=i_{cor}\left(1+\frac{\eta}{b_{a1}}\right)+i_{02}\eta\left(\frac{1}{b_{a2}}+\frac{1}{b_{c2}}\right)-i_{cor} \quad (7.66)$$

$$i=i_{cor}+\frac{i_{cor}\eta}{b_{a1}}-\frac{i_{cor}\eta}{\Delta\varepsilon_2}-i_{cor} \quad (7.67)$$

$$i=i_{cor}\eta\left(\frac{1}{b_{a1}}-\frac{1}{\Delta\varepsilon_2}\right) \quad (7.68)$$

$$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta\to 0} = i_{cor}\left(\frac{1}{b_{a1}} - \frac{1}{\Delta\varepsilon_2}\right) \qquad (7.69)$$

Relațiile (7.61 și 7.69) arată că Radhakrischnamurty, utilizând o tehnică de calcul elegantă a elaborat ecuații liniare, cu ajutorul cărora curentul de coroziune se poate determina simplu, numai cu o singură pantă Tafel.

7.8.4. Măsurarea vitezei de coroziune în celule cu doi electrozi

Metoda constă în utilizarea a doi electrozi identici într-o celulă de polarizare. Variația potențialului determinată de curentul de polarizare existent între cei doi electrozi se măsoară direct între electrozi, eliminând necesitatea utilizării electrodului de referință. În acest caz curentul poate fi aplicat în două direcții. Curentul i_f arătat în figura 7.11 produce polarizarea anodică $\Delta\varepsilon_{a1}$ a electrodului 1 și polarizarea catodică $\Delta\varepsilon_{c2}$ la electrodul 2.

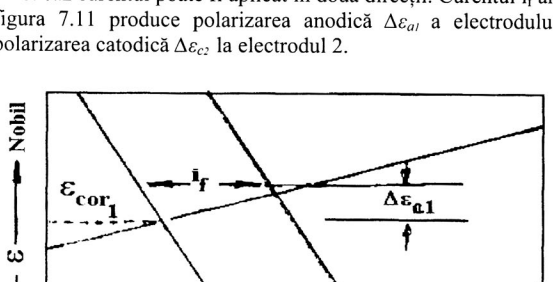


Fig. 7.11 – *Diagrama pentru dezvoltarea curentului i_f*

Curentul i_r arătat în figura 7.12 inversează polarizările la cei doi electrozi

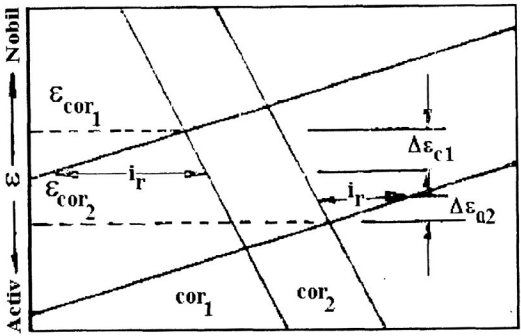


Fig. 7.12 – *Diagrama pentru dezvoltarea curentului* i_r

Determinarea curentului i_f

Considerând expresiile generale pentru i_a şi i_c se poate scrie:

$$i_a = i_{cor}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{b_c}\right)\right] \tag{7.70}$$

$$i_c = i_{cor}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_c}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{b_a}\right)\right] \tag{7.71}$$

Explicităm curenţii i_{a1} şi i_{c2}

$$i_{a1} = i_{cor1}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_c}\right)\right] \tag{7.72}$$

$$i_{c2} = i_{cor2}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{c2}}{b_c}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{c2}}{b_a}\right)\right] \tag{7.73}$$

Dacă $\Delta\varepsilon$ reprezintă suma polarizării anodice şi catodice rezultă:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{a1} + \Delta\varepsilon_{c2} \tag{7.74}$$

$$\Delta\varepsilon_{c2} = \Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a1} \tag{7.75}$$

Înlocuind expresia lui $\Delta\varepsilon_{c2}$ din relația (7.75) în expresia lui i_{c2} din expresia (7.73) se obține:

$$i_{c2} = i_{cor2}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a1}}{b_c}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\right)\right] \tag{7.76}$$

Se fac următoarele notații:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a} = x; \quad \frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_c}\cdot\frac{b_a}{b_a} = \frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\cdot\frac{b_a}{b_c} = x\cdot\frac{b_a}{b_c}; \quad \frac{i_{cor2}}{i_{cor1}} = R;$$

$\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_c}\right) = m$; $\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_a}\right) = n$ și se înlocuiesc în expresia lui i_{a1} din relația (7.72) și a lui i_{c2} din relația (7.76) rezultă:

$$i_{a1} = i_{cor1}\left[\exp(x) - \exp\left(-x\frac{b_a}{b_c}\right)\right] \tag{7.77}$$

$$i_{c2} = R\cdot i_{cor1}\left[m\cdot\exp\left(-x\frac{b_a}{b_c}\right) - \frac{1}{n}\exp(x)\right] \tag{7.78}$$

Considerând $i_{a1} = i_{c2}$ și prin prelucrarea adecvată a termenilor ecuațiilor se obține:

$$i_{cor1}\left[\exp x - \exp\left(-x\frac{b_a}{b_c}\right)\right] = R\cdot i_{cor1}\left[m\cdot\exp\left(-x\frac{b_a}{b_c}\right) - \frac{1}{n}\exp x\right] \tag{7.79}$$

$$\left(\frac{R}{n}+1\right)\exp(x) = (R\cdot m+1)\exp\left(-x\frac{b_a}{b_c}\right) \tag{7.80}$$

$$\left(\frac{R+n}{n}\right)\exp x = \frac{R\cdot m+1}{\exp\left(x\frac{b_a}{b_c}\right)} \tag{7.81}$$

$$\frac{(R\cdot m+1)n}{R+n}=\exp\left[x\left(1+\frac{b_a}{b_c}\right)\right] \tag{7.82}$$

Se face următoarea notație: $\frac{(R\cdot m+1)n}{R+n}=A$ (7.83)

Prin înlocuire se obțin următoarele expresii:

$$\exp\left[x\left(\frac{b_a+b_c}{b_c}\right)\right]=A \tag{7.84}$$

$$x\left(\frac{b_a+b_c}{b_c}\right)=\ln A \tag{7.85}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\cdot\frac{b_a+b_c}{b_c}=\ln A \tag{7.86}$$

$$\Delta\varepsilon_{a1}=\frac{b_a\cdot b_c}{b_a+b_c}\cdot\ln A \tag{7.87}$$

$$\Delta\varepsilon_{a1}=B\ln A \tag{7.88}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}=\frac{B}{b_a}\cdot\ln A \tag{7.89}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}=\ln A^{\frac{B}{b_a}} \tag{7.90}$$

$$A^{\frac{B}{b_a}}=\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\right) \tag{7.91}$$

Prin împărțirea expresiei (7.88) la $-b_c$ rezultă:

$$-\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_c}=-\frac{B}{b_c}\cdot\ln A \tag{7.92}$$

$$-\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_c}=\ln A^{-\frac{B}{b_c}} \tag{7.93}$$

$$A^{-\frac{B}{b_c}}=\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{a1}}{b_a}\right) \tag{7.94}$$

Se consideră $i_f=i_{a1}$.

$$i_f=i_{cor1}\left[A^{\frac{B}{b_a}}-A^{-\frac{B}{b_c}}\right] \tag{7.95}$$

$$i_f = i_{cor1}\left[A^{\frac{B}{b_c}-\frac{B}{b_c}} - 1\right]A^{-\frac{B}{b_c}} \tag{7.96}$$

$$i_f = i_{cor1}\left[A^{B\left(\frac{b_a-b_c}{b_a b_c}\right)} - 1\right]A^{-\frac{B}{b_c}} \tag{7.97}$$

$$i_f = (A-1)A^{-\frac{B}{b_c}-\frac{B}{b_a}-\frac{B}{b_a}}\cdot i_{cor1} \tag{7.98}$$

$$i_f = \left(\frac{A-1}{A}A^{-\frac{B}{b_a}}\right)\cdot i_{cor1} \tag{7.99}$$

Determinarea curentului i_r

Se consideră electrodul 1 polarizat catodic şi electrodul 2 polarizat anodic. Expresiile pentru i_{c1} şi i_{a2} sunt următoarele:

$$i_{c1} = i_{cor1}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{c1}}{b_c}\right) - \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{c1}}{b_a}\right)\right] \tag{7.100}$$

$$i_{a2} = i_{cor2}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_c}\right)\right] \tag{7.101}$$

Se fac următoarele notaţii:

$$\frac{\Delta\varepsilon_a}{b_a} = y \;\; ; \;\; \frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_c}\cdot\frac{b_a}{b_a} = y\frac{b_a}{b_c} \;\; ; \;\; \Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{a2} + \Delta\varepsilon_{c1} \;\; ; \;\; \Delta\varepsilon_{c1} = \Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a2}$$

$$\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_c}\right) = m \;\; ; \;\; \frac{i_{cor2}}{i_{cor1}} = R \;\; ; \;\; \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{b_a}\right) = n$$

Expresiile pentru i_{c1} şi i_{a2} devin:

$$i_{c1} = i_{cor1}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a2}}{b_c}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon_{a2}}{b_a}\right)\right] \tag{7.102}$$

$$i_{a2} = R\cdot i_{cor1}\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_c}\right)\right] \tag{7.103}$$

$$i_{c1} = i_{cor1}\left[m \cdot \exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) - \frac{1}{n}\exp y \right] \tag{7.104}$$

$$i_{a2} = R \cdot i_{cor1}\left[\exp y - \exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) \right] \tag{7.105}$$

Pentru $i_{a1} = i_{c2}$ rezultă:

$$i_{cor1}\left[m \cdot \exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) - \frac{1}{n}\exp y \right] = R \cdot i_{cor1}\left[\exp y - \exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) \right] \tag{7.106}$$

Rearanjând corespunzător termenii se obține:

$$m \cdot \exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) + R\exp\left(- y\frac{b_a}{b_c} \right) = R \cdot \exp y + \frac{1}{n}\exp y \tag{7.107}$$

$$\frac{1}{\exp\left(y\frac{b_a}{b_c} \right)}(m + R) = \exp y\left[\frac{R \cdot n + 1}{n} \right] \tag{7.108}$$

$$\frac{n(m + R)}{R \cdot n + 1} = \exp\left[y\left(1 + \frac{b_a}{b_c} \right) \right] \tag{7.109}$$

$$y\left(1 + \frac{b_a}{b_c} \right) = \ln\frac{n(m + R)}{R \cdot n + 1} \tag{7.110}$$

Face murmătoarea notație: $\frac{n(m + R)}{R \cdot n + 1} = C$ (7.111)

Înlocuind în expresia (7.110) se obțin relațiile:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_a}\left(\frac{b_a + b_c}{b_c} \right) = \ln C \tag{7.112}$$

$$\Delta\varepsilon_{a2} = B \cdot \ln C \tag{7.113}$$

Împărțind relația (7.113) la b_a rezultă:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_a} = \ln C^{\frac{B}{b_a}} \tag{7.114}$$

Împărțind relația (7.113) la $-b_c$ rezultă:

$$-\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_c} = \ln C^{-\frac{B}{b_c}} \tag{7.115}$$

Prin înlocuirea expresiilor (7.116) și (7.117) în relația lui i_{a2} se obține relația (7.118)

$$C^{\frac{B}{b_a}} = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_a}\right) \tag{7.116}$$

$$C^{-\frac{B}{b_c}} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{a2}}{b_c}\right) \tag{7.117}$$

$$i_{a2} = R \cdot i_{cor1}\left[C^{\frac{B}{b_a}} - C^{-\frac{B}{b_c}}\right] \tag{7.118}$$

Dacă $i_{a2} = i_r$ se obține pentru i_r următoarea expresie:

$$i_r = R \cdot i_{cor1}\left[\frac{C-1}{C} \cdot C^{\frac{B}{b_a}}\right] \tag{7.119}$$

Pentru $i_r = i_f = i_{ap}$, unde i_{ap} reprezintă curentul aplicat; R = 1 și $i_{cor1} = i_{cor2} = i_{cor}$ se obține pentru curentul aplicat următoarea relație:

$$i_{ap} = i_{cor}\frac{A-1}{A} \cdot A^{\frac{B}{b_a}} \tag{7.120}$$

Înlocuind valoarea lui A din expresia (7.83) se obține:

$$i_{ap} = \left[\frac{m \cdot n - 1}{m \cdot n + n} \cdot \left(\frac{m \cdot n + n}{n+1}\right)^{\frac{B}{b_a}}\right] i_{cor} \tag{7.121}$$

Curbele de polarizare pentru valoarea lui b_a = 30mV sunt prezentate în figura 7.13

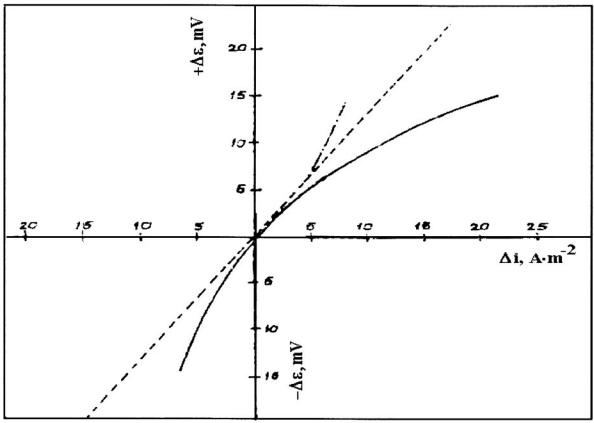


Fig. 7.13 - *Curbele de polarizare pentru metoda cu doi şi trei electrozi pentru b_a =30mV şi b_c =∞*

— *Curba de polarizare pentru sistemul cu trei electrozi*

---- *Tangenta la curba de polarizare*

—·—·— *Curba de polarizare pentru sistemul cu doi electrozi*

7.9. Factorii care influențează coroziunea

Principalii factori care influențează procesele corosive sunt: natura metalului, starea suprafeței, pH-ul mediului agresiv, oxigenul molecular, temperatura, concentrația și viteza de curgere a soluției, adaosul unor anioni sau a unor agenți de complexare.

7.9.1. Natura metalului și starea suprafeței

Natura metalului: se consideră că un metal se corodează într-un mediu dat dacă potențialul său reversibil este mai mic decât potențialul oricărui proces posibil de polarizare catodică. Un metal este cu atât mai rezistent la coroziune cu cât este mai pur și mai omogen. Aliajele cu structură de soluție solidă sunt cele mai stabile.

Starea suprafeței: gradul de rugozitate dă indicii asupra comportării materialului la coroziune. Astfel, creșterea gradului de prelucrare a suprafețelor metalice mărește rezistența la coroziune. Suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă; după acoperirea cu o peliculă oxidică protectoare naturală rezistența la coroziune se mărește. Se elimină virtualii gradienți de concentrație, iar peliculele formate pe suprafața prelucrată sunt mai compacte, deci mai protectoare.

7.9.2 pH-ul mediului agresiv

Fierul și aliajele feroase fac parte dintre materialele metalice a căror viteză de coroziune scade o dată cu creșterea pH-ului mediului, datorită formării unor filme protectoare pe suprafață. Totuși la pH-uri ridicate, conform diagramelor Pourbaix, apar specii solubile: $[Fe(OH)_3]^-$ și $[Fe(OH)_4]^-$, aceștia fiind produșii de coroziune cu cea mai mare stabilitate termodinamică. Această zonă de pH-uri este legată de posibilitatea apariției coroziunii fisurante sub tensiune la temperaturi înalte (fragilizare caustică) și mai puțin de coroziunea generală la temperaturi normale.

Comportarea electrochimică a oțelului slab aliat în mediu alcalin este influențată de aerare, concentrația soluției, temperatura mediului și sensibilizarea prin încălzire.

- influența oxigenului se manifestă doar până la concentrația de 4% NaOH când apar diferențe mari între potențialele de coroziune, în mediul aerat și cel dezaerat. Această comportare se datorează compoziției diferite a filmelor formate pe suprafață fără a se modifica

viteza de coroziune (scăzută pentru medii alcaline în special la temperaturi joase)

- prin creşterea concentraţiei soluţiei rezultă o mărire a vitezei procesului catodic şi a vitezei de dizolvare a filmului. La concentraţia de 33% NaOH apare o activizare a dizolvării, evidentă în special la 80°C
- creşterea temperaturii mediului are următoarele efecte:
  - creşterea vitezei proceselor anodice şi catodice;
  - existenţa unui vârf în curba anodică la aproximativ -900mV pentru concentraţia de 33% NaOH
- sensibilizarea oţelului prin încălzire prealabilă la 850°C are ca efect o uşoară creştere a vitezei proceselor anodice şi catodice pentru toate condiţiile de testare.

Dependenţa vitezei de coroziune de pH într-un interval larg de pH de la soluţii acide la soluţii alcaline este ilustrată calitativ în figura 7.14.

Curbele de polarizare catodice corespund reacţiilor de reducere a ionilor H^+, de reducere a O_2 şi descărcarea moleculelor de apă cu degajare de hidrogen.

Curba de polarizaţie anodică parţială A corespunde cazului când viteza de dizolvare a metalului nu depinde de pH şi potenţialul de coroziune se deplasează spre valori mai negative simultan cu scăderea vitezei de coroziune odată cu creşterea pH-ului. La pH $\geq$ 7 viteza de coroziune este dată de curentul limită de reducere a oxigenului deoarece curentul limită de reducere a ionilor de hidrogen este neglijabil.

Când reacţia anodică este catalizată de ionii OH^-, curba anodică parţială de polarizare se deplasează în direcţia potenţialelor negative odată cu creşterea pH-ului, ceea ce duce la apariţia a două posibilităţi: fie curba anodică parţială ocupă poziţia B, adică se menţine dependenţa vitezei de coroziune de pH în soluţii neutre sau slab alcaline (menţionată mai sus), fie curba anodică parţială ocupă poziţia C, când pentru valori ridicate ale pH-ului ionii metalului pot forma hidroxocomplecşi cu ionul HO^- si viteza de coroziune începe din nou să crească pe seama degajării hidrogenului din descărcarea moleculelor de apă ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$).

În general metalele cu proprietăţi amfotere, ca: Al, Zn, Sn au o comportare similară fierului. Viteza lor scade odată cu creşterea pH-ului în mediul acid, când se dizolvă cu formare de ioni simpli, este minimă în domenii de pH aproape neutre, când coroziunea se produce în special pe seama reducerii oxigenului dizolvat şi creşte din nou cu mărirea pH-ului în domeniu alcalin, datorită catalizării reacţiei

anodice de ioni HO^- cu formarea hidroxocomplecşilor, care deplasează potenţialul de echilibru al metalului la valori negative, făcând posibilă degajarea hidrogenului pe seama moleculelor de apă.

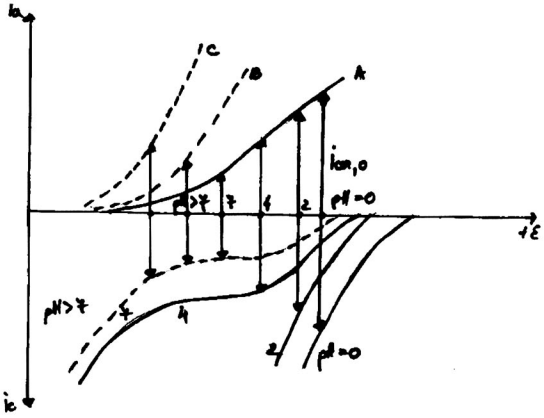


Fig. 7.14 - *Dependenţa de pH a vitezei de coroziune a unui metal care se corodează cu degajare de hidrogen şi cu reducere de oxigen.*
A – curba parţială anodică la dizolvarea metalului, fără participarea ionilor HO^-; B şi C – sub influenţa catalitică a ionilor HO^- asupra reacţiei anodice.

7.9.3 Prezenţa oxigenului molecular

Oxigenul molecular prezent în toate soluţiile aerate, joacă un rol complex conturat prin două acţiuni contradictorii: la concentraţii mici şi medii, oxigenul intensifică procesul de coroziune prin depolarizare catodică; la concentraţii mari acţionează ca agent pasivator, mărind stabilitatea peliculelor protectoare formate pe suprafaţa metalului. În practică se întâlneşte des coroziunea datorită variaţiei concentraţiei oxigenului de-a lungul suprafeţei metalice, denumită coroziune prin aerare diferenţială.

În soluțiile de clorură de potasiu în care este prezent și oxigenul dizolvat din aerul atmosferic cu care soluția vine în contact, procesele corozive sunt determinate atât de prezența electrolitului, cât și de existența oxigenului molecular dizolvat, astfel că reacțiile care se desfășoară simultan, pe suprafața metalică sunt:

$$2Fe\text{-}4e \longrightarrow 2Fe^{2+} \quad \text{(reacție anodică)} \qquad \text{(VII.55)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4HO^- \quad \text{(reacție catodică} \qquad \text{(VII.56)}$$

Pe baza experimentelor efectuate asupra proceselor corozive în soluții aerate și dezaerate de clorură de potasiu se pot desprinde următoarele concluzii:

- procesele de coroziune se manifestă cu intensitate maximă în soluția de concentrație 3%
- prezența oxigenului determină o creștere apreciabilă a vitezei de coroziune.
- creșterea temperaturii duce la creșterea vitezei de coroziune, atât pentru soluția aerată cât și pentru soluția dezaerată, creștere care este mai accentuată pentru soluția aerată.

Tabelul 7.1

Parametrii cinetici de coroziune ai oțelului G105 în soluții aerate și dezaerate de KCl 3% la diferite temperaturi

Conc.sol. KCl (%)	Temp. (^{0}C)	Condiții experimentale	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu A\ cm^{-2}$)
3	20	Soluție aerată	-490	68
		Soluție dezaerată	-450	35
	40	Soluție aerată	-540	90
		Soluție dezaerată	-500	47

În medii alcaline comportarea electrochimică a oțelului este determinată de prezența oxigenului în soluție, de concentrația soluției și temperatura mediului. Între primii doi factori, respectiv prezența oxigenului și concentrația soluției există o relație strânsă, după cum se poate observa în figurile 7.15 – 7.18

Influența oxigenului (mediu aerat) este evidențiată doar în soluții alcaline diluate (4%). Potențialul de coroziune în mediu aerat este situat la o valoare de aproximativ -400mV, în timp ce prin dezaerare se atinge o valoare în jur de –1000mV. Procesul catodic

este reacția de reducere a oxigenului dizolvat în mediu aerat și reacția de descompunere a apei cu degajare de hidrogen în absența aerului. Această diferență între potențialele de coroziune influențează în mică măsură coroziunea oțelului, coroziune controlată de viteza de dizolvare a filmelor pasive formate pe suprafață. Deși compoziția filmelor pasive formate în prezența și, respectiv, în absența oxigenului este diferită, ele conferă o rezistență ridicată la acțiunea mediului.

În soluții alcaline mai concentrate, rolul oxigenului în desfășurarea procesului de coroziune și în formarea filmului superficial este mult mai mic (diferențe mici între potențialele de coroziune în mediu aerat față de cel dezaerat).

Creșterea concentrației soluției duce la o creștere a vitezei procesului catodic odată cu deplasarea spre valori negative a potențialelor de coroziune. Este de remarcat apariția la concentrația de 33% a unei curbe anodice cu o formă diferită față de cele obținute la concentrații inferioare, ceea ce indică o activizare a dizolvării. Acest tip de comportare este legat de posibilitatea coroziunii fisurante sub tensiune. Mărirea temperaturii mediului determină atât o creștere a vitezei proceselor catodice, cât și a vitezei de dizolvare a filmelor de pasivitate. Efectul cel mai puternic apare în soluție NaOH 33%.

Dacă soluția de electrolit conține oxigen dizolvat, atunci peste curenții parțiali de dizolvare a metalului și degajare a hidrogenului se suprapune curentul parțial de reducere a oxigenului. Interes deosebit prezintă cazurile coroziunii în soluții apoase neutre ($6 \leq pH \leq 8$),cărora le aparțin majoritatea mediilor agresive naturale, ca: apa de mare, apa râurilor, apa de băut și condensul din atmosferă.

În aceste condiții, la temperaturi obișnuite, pe de o parte reacția de degajare a hidrogenului pe seama reducerii ionilor H^+ practic lipsește, iar pe de altă parte potențialul de coroziune capătă asemenea valori, la care descărcarea moleculelor de apă cu degajare de hidrogen este suficient de mică. În afară de aceasta, potențialul de coroziune se situează suficient de departe de potențialul de echilibru al oxigenului astfel încât și curentul anodic de degajare a oxigenului poate fi neglijat. În acest caz diagrama de coroziune va fi determinată practic numai de curba de ionizare a metalului și curba de reducere a oxigenului dizolvat.

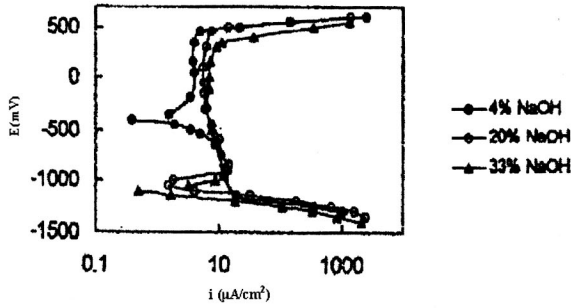


Fig. 7.15 – *Comportarea oțelului în soluție alcalină aerată la 25°C*

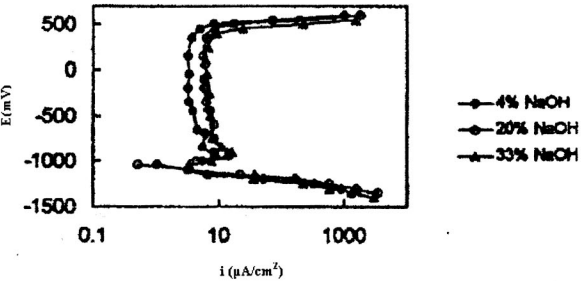


Fig. 7.16 – *Comportarea oțelului în soluție alcalină dezaerată la 25°C*

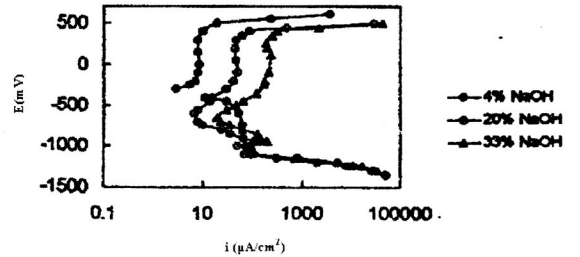


Fig. 7.17 – *Comportarea oțelului în soluție alcalină aerată la 80°C*

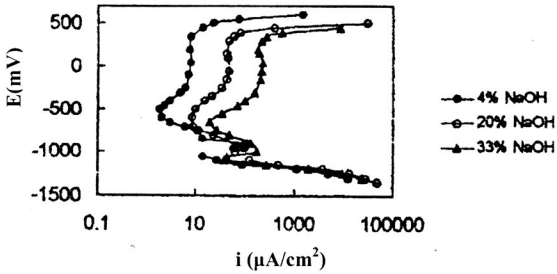


Fig. 7.18 – *Comportarea oțelului în soluție alcalină dezaerată la 80°C*

7.9.4 Acceleratori ai vitezei de coroziune

Sunt considerați acceleratori acei compuși care adăugați într-o soluție apoasă corozivă (care conține H^+ sau oxigen dizolvat) determină intensificarea vitezei de coroziune.

Principalii acceleratori ai vitezei de coroziune sunt: *agenții de complexare, în special Cl^-, ionii metalelor cu două valențe, cum sunt: Fe^{3+}, Fe^{2+}.*

Ionii de Cl^- acționează ca activatori ai reacției anodice, determinând deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai negative și creșterea vitezei de coroziune. În prezența lor mecanismul reacției de dizolvare a metalului se modifică, implicând formarea de specii intermediare adsorbite, $(MCl)_{ads}$, care pot împiedica apariția straturilor pasive așa cum au arătat Bockris și coautorii, cu privire la electrodizolvarea fierului în soluții de cloruri. Ei propun un mecanism ECE, adică prima și ultima etapă implicând transfer de sarcină (E), iar etapa a doua, o reacție chimică (C):

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + H^+ + e \qquad \text{(VII.57)}$$

$$(FeOH)_{ads} + Cl^-_{ads} \longrightarrow (FeCl)_{ads} + HO^- \qquad \text{(VII.58)}$$

$$(FeCl)_{ads} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cl^- + e \qquad \text{(VII.59)}$$

Această succesiune ar avea loc în paralel cu adsorbția ionului Cl^- pe suprafață. Mecanismul propus sugerează că viteza de dizolvare este controlată de etapa chimică, în care ionii Cl^- reacționează cu FeOH cu formarea speciilor FeCl, pe o interfață saturată cu Cl^- adsorbit. La valori ridicate de pH, gradul de adsorbție al ionilor Cl^- pe suprafața metalului este mic, din cauza competitivității cu ionii HO^-. Dacă pH-ul scade, adsorbția de HO^- este mai mică și în consecință crește adsorbția ionilor Cl^-, care intensifică viteza de coroziune.

Prezența ionilor Cl^- în soluție intensifică coroziunea metalelor active, îngreunând formarea filmului pasiv, precum și a metalelor pasive, prin inducerea coroziunii pitting.

Agenții de complexare acționează ca acceleratori anodici, deoarece formarea combinațiilor complexe, determină scăderea concentrației de echilibru a ionilor metalici, deplasând potențialul în sens negativ, ceea ce are ca efect scăderea stabilității termodinamice a metalului și intensificarea reacției anodice a procesului de coroziune. Acest lucru a fost pus deja în evidență în cazul coroziunii metalelor amfotere. Asemănător acționează și alți agenți de complexare cum sunt: amoniacul și ionul CN^-, precum și multe substanțe organice. Astfel, amoniacul (în prezența oxigenului) accelerează intens coroziunea cuprului și a aliajelor de cupru, prin formarea complexului cupro-amoniacal, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, a cărui constantă de echilibru este $4{,}7 \cdot 10^{-15}$. În prezența ionului CN^-, chiar metale nobile, ca argintul și aurul, devin active datorită formării cianurilor complexe respective. În figura 7.19 este ilustrată, schematic, influența formării de complecși cu ionul CN^- asupra comportării la coroziune a cuprului și aurului, într-o soluție alcalină, la pH = 11. Pentru simplificare, pe diagramă s-au marcat numai potențialele de coroziune și curenții de coroziune corespunzători. În absența ionului CN^- în soluție aurul, este stabil termodinamic (curba 1), iar în prezența ionului CN^- devine activ, curba de polarizare anodică se deplasează în poziția 1', când coroziunea devine posibilă pe seama reducerii oxigenului dizolvat ($i_{cor,1'} = i_{O2,D}$).

Cuprul, în absența ionului CN^- (curba 2) se corodează numai dacă oxigenul este prezent și curentul de coroziune, $i_{cor,2}$, nu poate depăși curentul limită de difuzie al oxigenului. În prezența ionului CN^- (curba 2') coroziunea crește la $i_{cor,2'} = i_{O2,De} + i_{H2O}$, în procesul de coroziune devenind posibilă și degajarea hidrogenului din

descărcarea apei, datorită deplasării curbei anodice la valori suficient de negative ale potențialului.

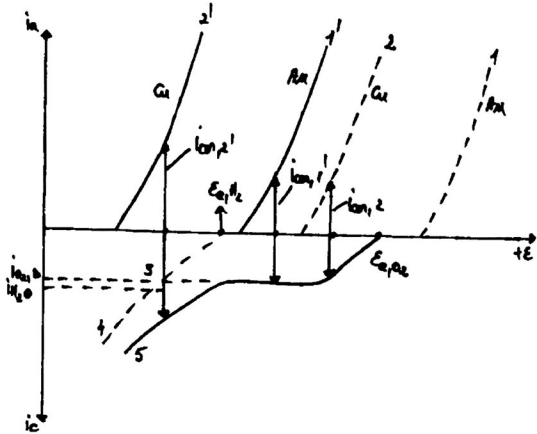


Fig. 7.19 - *Influența formării de complecși cu ionul CN^- asupra coroziunii Au și Cu:1 și 2-curbe de polarizare anodice parțiale în absența CN^- ; 1' și 2'-în prezența CN^-; 3-curba de reducere a oxigenului; 4-curba de degajare a hidrogenului ($2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2HO^-$); 5-suma (3+4)*

Ionii de Fe^{2+} și Fe^{3+} acționează ca acceleratori catodici în soluții acide, determinând intensificarea deosebită a coroziunii omogene, în special în prezența oxigenului dizolvat (figura 7.20). În absența ionilor Fe^{2+}, Fe^{3+} în soluție, pe metal se stabilește potențialul de coroziune, $\varepsilon_{cor,1}$, la care densitatea curentului de coroziune, $i_{cor,1}$,este egală cu suma densităților curenților catodici de reducere a oxigenului, $i_{O2,D}$ și a ionilor de hidrogen, i_H.

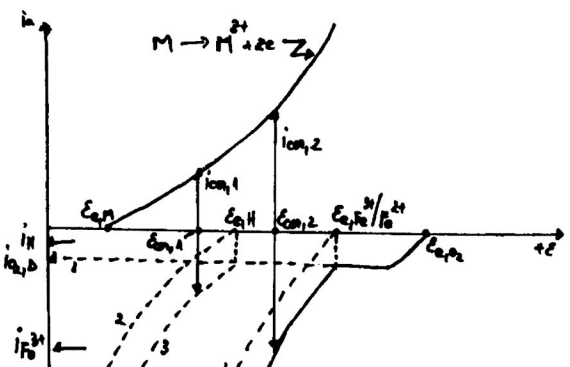


Fig. 7.20 - *Influența ionilor Fe^{3+}, Fe^{2+} asupra coroziunii unui metal în soluții acide aerate:*

1 – reducerea O_2;

2 – degajarea hidrogenului;

3 – suma (1+2);

4 – reducerea Fe^{3+};

5 – suma (1+4).

Dacă în soluții sunt prezenți ionii Fe^{2+}, aceștia pot fi ușor oxidați la ioni Fe^{3+} ($\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = +0{,}77$ V) de către oxigenul dizolvat ($\varepsilon^0_{O2} = 1{,}23 - 0{,}059$ pH). Ionii Fe^{3+} se reduc în procesul catodic (curba 4), conform reacției: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$, pentru care i_0 are valori însemnate ($\approx$10A / m^2), ceea ce face ca etapa electrochimică să fie foarte rapidă. În plus, reacția nu este frânată nici de polarizația de difuzie, concentrația ionilor Fe^{3+} fiind nelimitată, deoarece ionii Fe^{2+} rezultați în procesul de reducere pot fi reoxidați.
În prezența ionilor Fe^{3+} în soluție, potențialul de coroziune al metalului se deplasează spre valori mai electropozitive, $\varepsilon_{cor,2}$, la care viteza de coroziune a crescut la $i_{cor,2}$ pe seama măririi vitezei reacției catodice, determinată de reducerea ionilor Fe^{3+}.

În funcție de aciditatea soluției și poziția potențialului de coroziune, $\varepsilon_{cor,2}$, față de reacția hidrogenului, acesta din urmă poate

sau nu să participe la procesul catodic. Pentru simplificarea diagramei s-a prezentat cazul neparticipării ionilor de hidrogen la procesul catodic, în prezența ionilor Fe^{2+}, Fe^{3+}.

Astfel, coroziunea fierului în soluții acide aerate este stimulată chiar de ionii Fe^{2+} rezultați în procesul primar de coroziune, care pot fi oxidați la Fe^{3+} de către oxigenul prezent – procesul de coroziune fiind autocatalitic.

7.9.5 Efectul unor anioni neagresivi asupra vitezei de coroziune

Efectul anionului NO_3^- asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de clorură de amoniu

A fost studiată coroziunea oțelului carbon în soluție de NH_4Cl 0,1 M, respectiv în soluție de NH_4Cl 0,1 M cu 0,05 M NH_4NO_3. Curbele de polarizare anodică sunt prezentate în figura 7.21. Probele s-au corodat la densități de curent cuprinse între 0,25mA/dm^2 și 300mA/dm^2. În soluția de NH_4Cl 0,1 M oțelul carbon este activ și se dizolvă după o pantă Tafel egală cu 115 mV. Polarizarea anodică deplasează potențialele în direcție pozitivă, iar supratensiunile anodice cresc. Prezența anionului NO_3^- în soluția de NH_4Cl 0,1 M într-un raport NO_3^-/Cl^- de 1/2 favorizează pasivarea oțelului carbon. Mobilitatea ionică a anionului NO_3^- este apropiată de cea a anionului Cl^- Astfel, NO_3^- migrează competitiv cu Cl^- în jurul petei de coroziune. Densitatea de curent de coroziune (i_{cor}) s-a determinat din polarizația Tafel și din relația Stern-Geary (tabelul 7.2).

Se observă că i_{cor} = 4,52 mA/dm^2 obținut la coroziunea oțelului carbon în soluție de NH_4Cl cu $5 \cdot 10^{-2}$ M NH_4NO_3 este mult mai mic decât cel obținut în soluție de NH_4Cl 0,1 M (9,97 mA / dm2). Acest lucru implică o eficiență a inhibării coroziunii de 55 % , la un raport NO_3^-/Cl^- = 1/2.

Rezistența de polarizare (Rp) determinată din panta graficului E = f(i), pentru domenii de explorare practică $\pm$ 15 mV este de asemenea prezentată în tabelul 7.2

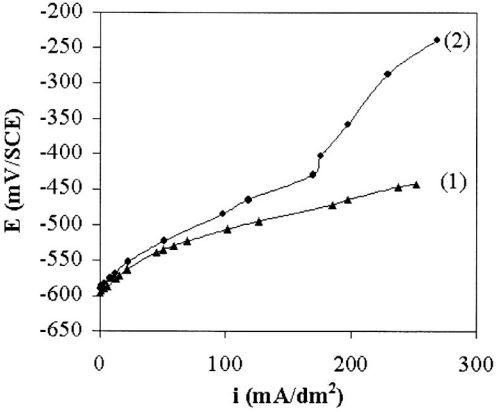


Fig. 7.21 - *Curbele de polarizare anodică ale oțelului carbon corodat în: (1) soluție NH_4Cl l 0,1 M;(2) soluție NH_4Cl 0,1 M cu $5 \cdot 10^{-2}$ M NH_4NO_3.*

Curbele de polarizare catodică la coroziunea oțelului carbon în soluție de NH_4Cl 0,1 M în absența și în prezența NH_4NO_3 sunt prezentate în figura 7.22.

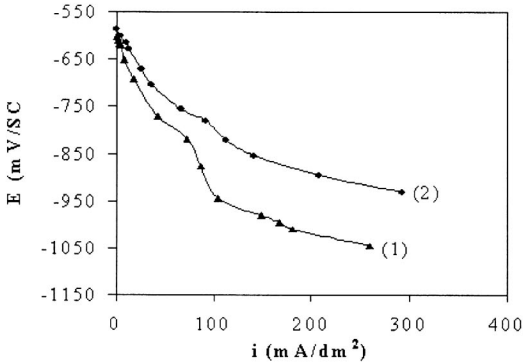


Fig. 7.22 - *Curbele de polarizare catodică ale oțelului carbon corodat în: (1) soluție NH_4Cl l 0,1 M;(2) soluție NH_4Cl 0,1 M cu $5 \cdot 10^{-2}$ M NH_4NO_3.*

Polarizația catodică deplasează potențialele în direcție negativă, iar supratensiunile catodice cresc. În condițiile practice date de un pH=5,5 procesul catodic decurge cu depolarizarea ionilor de H^+ și depolarizarea oxigenului (VII.60) și (VII.42). Reacția de descărcare a apei este neglijabilă (VII.61).

$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2 \qquad \text{(VII.60)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(VII.61)}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow 2HO^- + H_2 \qquad \text{(VII.62)}$$

Tabelul 7.2

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon corodat în soluție de NH_4Cl 10^{-1} M și soluție de NH_4Cl 10^{-1} M cu $5 \cdot 10^{-2}$ M NH_4NO_3.

Anion	E_{cor} (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	R_p (Ω)	i_{cor} (mA/dm^2)	
					Din Tafel	Stern-Geary
Cl^-	-596	115	211	81	15,7	9,97
$NO_3^-/Cl^- = 1/2$	-590	141	259	219	3,82	4,52

Efectul anionului CO_3^{2-} asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de clorură de amoniu 0.1 M

Introducerea anionului CO_3^{2-} în soluția de NH_4Cl 0,1 M la un raport $CO_3^{2-}/Cl^- = 1/2$ implică modificarea pH-ului de la valoarea de 5,5 la 6,5. Astfel, pH-ul din jurul petei de coroziune crește, cea ce se soldează cu o scădere a vitezei de coroziune, respectiv a densității de curent de coroziune față de soluția de NH_4Cl 0,1 M. Curbele de polarizare sunt prezentate în figura 7.22.

În condițiile practice, la un raport $CO_3^{2-}/Cl^- = 1/2$, anionul CO_3^{2-} exercită o acțiune de inhibare a coroziunii generalizate cât și în pitting de peste 70 %. Pe de altă parte creșterea pH-ului în zona petelor de coroziune și efectul inhibitor al anionului CO_3^{2-} conduc la scăderea vitezei de coroziune, respectiv a densității de curent de coroziune. Panta Tafel anodică a fost calculată pentru densități de curent>150mA/dm^2 și potențiale mai mari de -250 mV. Curentul de coroziune mic de 2.24 mA/dm^2 față de 9,97 mA/dm^2 obținut la coroziunea oțelului carbon în soluție de NH_4Cl 0,1 M este în

concordanță cu afirmația că anionul CO_3^{2-} inhibă coroziunea probei. Curbele de polarizare catodică sunt prezentate în figura 7.23.

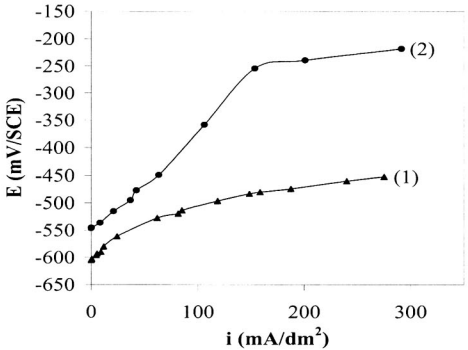


Fig. 7.22 - *Curbele de polarizare anodică la coroziunea oțelului carbon în : (1) NH_4Cl l 10^{-1} M ; (2) NH_4Cl 10^{-1} M cu $(NH_4)_2CO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ M*

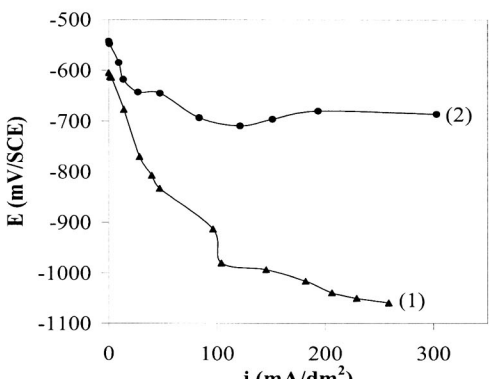


Fig. 7.23 - *Curbele de polarizare catodică la coroziunea oțelului carbon în : (1) NH_4Cl l 10^{-1} M ; (2) NH_4Cl 10^{-1} M cu $(NH_4)_2CO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ M*

Reacția de depolarizare a H^+ este neglijabilă, iar reacția de descărcare a apei este de asemenea suficient de mică. Reacția de depolarizare a O_2 rămâne determinantă în acest caz. Procesul catodic pentru curba (2) decurge la supratensiuni mult mai mici față de curba (1) , ceea ce arată că prezența CO_3^{2-} în raport $CO_3^{2-}/Cl^- = 1/2$ blochează nu numai procesul anodic ci și pe cel catodic.

Panta Tafel catodică este de 159 mV. Parametrii electrochimici sunt redați în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon corodat în soluție de NH_4Cl 10^{-1} M și soluție de NH_4Cl 10^{-1} M cu $5 \cdot 10^{-2}$ M $(NH_4)_2CO_3$.

Anion	E_{cor} (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	R_p (Ω)	i_{cor} (mA/dm^2)	
					Din Tafel	Stern-Geary
$CO_3^{2-}/Cl^- = 1/2$	-546	131	159	347	0,92	2,24

Efectul anionilor HPO_4^{2-} și CrO_4^{2-} asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de clorură de amoniu

Pentru a explica efectele prezenței anionilor la nivelul micropetei de coroziune, în cazul dizolvării oțelului carbon, au fost trasate curbele de polarizare ale metalului într-o soluție de NH_4Cl 10^{-1} M (pH = 5,5) care conține anionii HPO_4^{2-} și CrO_4^{2-} în raport de 1 / 2 cu anionul Cl^-, figura 7.24. Anionii studiați și ionul Cl^- au mobilități ionice similare. Ei pot migra în interiorul micropetei în dezvoltare cu viteze similare. Ca urmare aciditatea la nivelul petei corozive scade și este favorizată pasivarea suprafeței respective, conducând la diminuarea vitezei de dizolvare. Dezvoltarea petei de coroziune este evident inhibată de ionul HPO_4^{2-}, efectul său este un efect combinat, rezultat din scăderea acidității soluției și creșterea pasivității materialului.

Ionul CrO_4^{2-} poate afecta propagarea petelor de coroziune prin mecanisme diferite. Într-o soluție corozivă cu anionul CrO_4^{2-} este prezent următorul echilibru:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longleftrightarrow 2HCrO_4^- \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad (VII.63)$$

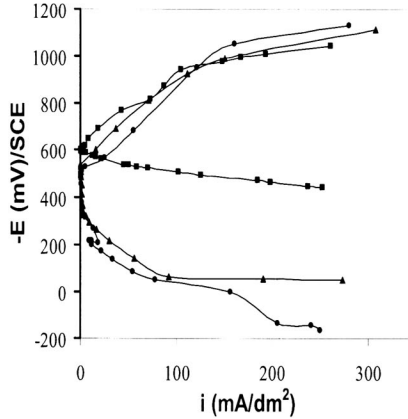


Fig. 7.24 - *Curbele de polarizare anodică şi catodică ale oţelului carbon în soluţie de: (-■-)NH_4Cl 10^{-1} M;(-▲-)NH_4Cl 10^{-1} M + $(NH_4)_2HPO_4$ $5 \cdot 10^{-2}$M ;(-●-) NH_4Cl 10^{-1} M + $(NH_4)_2CrO_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ M*

Într-o soluţie acidă, echilibrul se deplasează spre dreapta şi anionul $Cr_2O_7^{2-}$ este prezent ca un oxidant puternic. În condiţiile practice date, anionii CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$ favorizează formarea unui film pasiv la suprafaţa oţelului. Din acest motiv viteza de coroziune scade. De asemenea, scăderea vitezei de dizolvare la nivelul micropetei de coroziune este mai accentuată si din cauza micşorării aciditătii soluţiei, datorită anionului CrO_4^{2-} (tabelul 7.4).

Tabelul 7.4

Parametrii electrochimici ai oţelului carbon corodat în soluţie de NH_4Cl 10^{-1} M ce conţine anionii HPO_4^{2-} şi CrO_4^{2-}

Anioni	E_{cor} (mV)	b_a (mV)	I_{cor} (mA/dm2)
HPO_4^{2-}/Cl^- = 1/2	-530	122	1,61
CrO_4^{2-}/Cl^- = 1/2	-490	132	1,4

Efectul anionului SO_4^{2-} asupra coroziunii oțelului carbon a fost studiat în soluție de NH_4Cl 0,1M, la un raport SO_4^{2-} /Cl^- = 1/2. Curbele de polarizare sunt redate în figura 7.25.

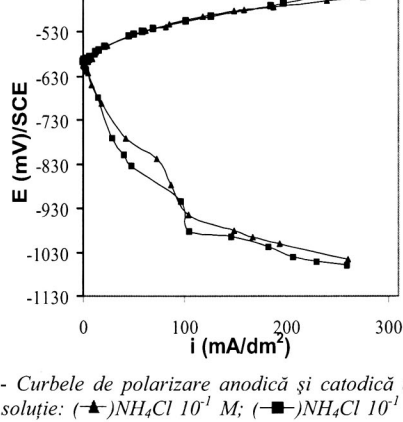


Fig. 7.25 - *Curbele de polarizare anodică și catodică ale oțelului carbon în soluție: (-▲-)NH_4Cl 10^{-1} M; (-■-)NH_4Cl 10^{-1} M + $5 \cdot 10^{-2}$ M $(NH_4)_2SO_4$.*

Anionul SO_4^{2-} are efect minor asupra aciditătii soluției, de aceea și capacitatea lui de inhibare a coroziunii oțelului carbon în soluție de NH_4Cl 0,1 M este mică, în stadiul inițial. Curenții de coroziunii calculați din segmentele Tafel anodice au valori identice și anume 14,1 mA/dm^2. De asemenea, până la densități de curent de 300 mA/dm^2 oțelul este activ în ambele cazuri și se dizolvă după o pantă Tafel egală cu 107 mV.

Anionii NO_3^-; CO_3^{2-}; CrO_4^{2-} și HPO_4^{2-} inhibă coroziunea oțelului carbon în soluții de NH_4Cl 0,1 M la un raport experimental anion/Cl^-= 1/2. În același raport, anionul SO_4^{2-} nu are efect inhibitor și nu favorizează pasivarea oțelului în soluție de NH_4Cl ,până la densități de curent de 300 mA/dm^2. Efectul inhibitor al anionilor studiați descrește în ordinea :

$$CrO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > NO_3^- > SO_4^{2-}$$

Curenții de coroziune cresc în același sens. Parametrii electrochimici sunt prezenți în tabelul 7.5.

Tabelul 7.5

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon corodat în soluție de NH_4Cl 10^{-1} M care conține diferiți anioni în raportul anion/ Cl^- = 1 / 2

Anion	E_{cor} (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	i_{cor} (mA/dm^2)
Cl^-	-596	110 ± 5	211	12 ± 2
SO_4^{2-}/Cl^-	-605	106	-	14,1
NO_3^-/Cl^-	-590	141	259	4,52
CO_3^{2-}/Cl^-	-546	131	159	2,24
HPO_4^{2-}/Cl^-	-530	122	-	1,61
CrO_4^{2-}/Cl^-	-490	132	-	1,4

În toate cazurile, până la densități de curent de 300 mA/dm^2 oțelul este activ și se dizolvă după o pantă Tafel anodică egală cu 120 ± 12 mV. Curenții de coroziune au valori cuprinse între 1,4 și 14,1 mA/dm^2 (1,4·10-5 ÷14,1.10-5 A/cm^2). Procesele catodice decurg cu pante de 200 ± 50 mV, cu depolarizarea hidrogenului, oxigenului și NH_4^+. Reacția de reducere a moleculelor de apă este suficient de mică.

7.9.6 Temperatura

Coroziunea omogenă este afectată într-o măsură însemnată de temperatura soluțiilor. În cazul reacțiilor controlate de transferul de sarcină constanta de viteză este funcție de energia de activare prin factorul exp(–E_a/RT). Astfel, energia de activare, E_a, a reacțiilor de transfer de sarcină, trebuie să fie comparabilă cu energia de activare a reacțiilor chimice obișnuite și în aceste condiții se poate aștepta o dependență puternică a vitezei de coroziune de temperatură.

Deoarece și coeficientul de difuzie se afla tot într-o dependență exponențială de temperatură, pentru multe procese de coroziune s-a observat o dependență de temperatură a vitezei de coroziune, care poate fi aproximată cu ecuația lui Arrhenius:

$$v_{cor} = Ae^{-E_a/RT} \qquad (7.122)$$

În cazul coroziunii cu reducere de oxigen, temperatura are un rol mai complex. Pe de o parte intensifică transferul de sarcină şi difuzia oxigenului la suprafaţa metalului, iar pe de altă parte reduce solubilitatea oxigenului. Spre exemplu în cazul coroziunii fierului în soluţii neutre, în sistem deschis, viteza de coroziune scade sensibil la temperaturi $\geq 80^0$C. Efectul temperaturii depinde de acoperirea suprafeţei metalice cu produse de coroziune sau filme pasive. Pe lângă scăderea solubilităţii oxigenului odată cu creşterea temperaturii, trebuie luată în consideraţie şi modificarea compoziţiei filmului pasiv în funcţie de temperatură.

S-a stabilit influenţa temperaturii asupra coroziunii oţelului carbon în soluţie de NH_4Cl 10^{-1} M, timp de 25 de zile. Mediile corozive s-au menţinut în acest interval la temperaturi constante de 25°C ; 35°C şi 45°C . Determinările de pierderi în greutate s-au efectuat din 5 în 5 zile. Energia de activare (E_a) s-a calculat din ecuaţia lui Arrhenius, prin reprezentarea grafica a indicelui gravimetric de coroziune kg = f (1/T) ; panta dreptei obţinute reprezintă $E_a/2,303R$ (tabelul 7.6 şi figura 7.26).

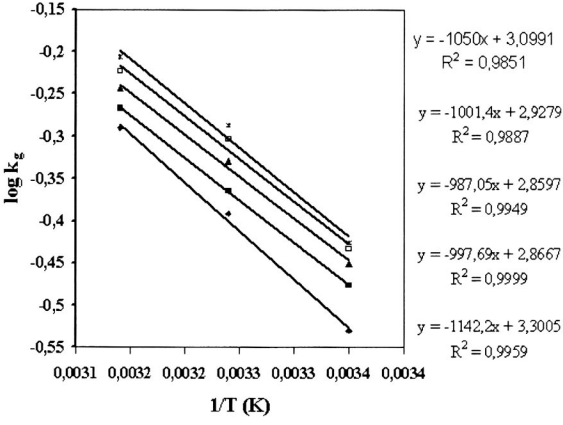


Fig. 7.26 - *Energia de activare E_a pentru oţelul carbon corodat în soluţie de NH_4Cl 10^{-1}M în funcţie de timp: (♦) – 5 zile; (■) -10 zile; (▲) – 15 zile; (□) – 20 zile; (*) -25 zile*

Tabelul 7.6

Viteza de coroziune a oţelului carbon în soluţii de NH_4Cl 0,1M, funcţie de timp la diferite temperaturi şi variaţia energiei de activare.

Temperatura (°C)	k_g (g/m^2h)				
	5 zile	10 zile	15 zile	20 zile	25 zile
25	0,295	0,334	0,354	0,369	0,375
35	0,406	0,432	0,468	0,497	0,516
45	0,512	0,541	0,570	0,598	0,622
E_a (kJ/mol)	21,85	19,08	18,9	19,2	20,1

Figura 7.27 arată că viteza de coroziune creşte cu creşterea temperaturii. La temperatura de 25°C (curba 1) după 15 zile viteza de coroziune are o variaţie lentă în timp, valorile lui k_g fiind foarte apropiate. Acest lucru se datorează unui strat alcătuit din compuşi de coroziune care se formează pe suprafaţa metalului, izolându-l de electrolit şi prin care procesele corosive pătrund cu dificultate.

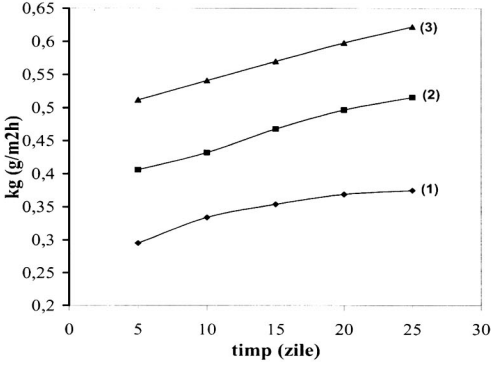


Fig. 7.27 - *Variaţia vitezei de coroziune în timp la diferite temperaturi: (1) 25°C; (2) 35°C; (3)45°C.*

La temperaturi de 35°C şi 45°C (curbele 2 şi 3) se observă că viteza de coroziune nu mai rămâne constantă, după 15 zile ea prezentând o creştere liniară lentă în timp. O dată cu creşterea temperaturii există posibilitatea desprinderii unor porţiuni din stratul format pe suprafaţă, formându-se zone libere unde procesele corosive sunt relativ intense.

Energia de activare pentru reacţia de dizolvare a oţelului carbon în soluţie de NH_4Cl 10^{-1} M are valori apropiate în timp, ceea ce înseamnă că nu se ating bariere energetice care să stopeze procesul de coroziune.

7.10 Produşi de coroziune

MacDonald şi Roberts au efectuat studii de voltametrie ciclică privind comportarea anodică a oţelului în soluţii concentrate de hidroxid de sodiu. La viteze mari de baleiere a potenţialului au fost obţinute curbe care prezintă trei maxime de oxidare (I-III) pentru curba dus şi două maxime de reducere (IV-V) pentru curba întors, aşa cum se observă în figura 7.28.

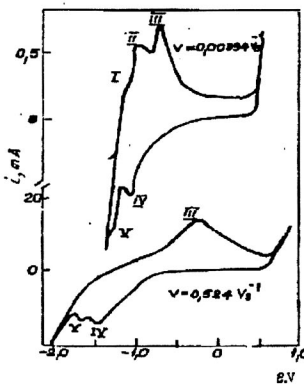


Fig. 7.28 - *Voltagrama ciclică pentru fier în soluţii de NaOH 2,5 M la viteze mari şi mici de baleiere a potenţialului.*

Ei au tras concluzia că aceste maxime corespund formării următorilor oxizi: maximele I şi II corespund formării $Fe(OH)_2$, maximul III formării oxihidroxidului de fier trivalent FeOOH, maximul IV se datorează reducerii parţiale a FeOOH la $Fe(OH)_2$, care

este subsecvent redus la fier metalic la potențialul mai negativ, corespunzător maximului V. Această comportare sugerează o secvență de reacții paralele în care are loc atât oxidarea directă a fierului la FeOOH, la maximul III, cât și oxidarea:

$$Fe \longrightarrow Fe(OH)_2 \text{ maximul II} \longrightarrow FeOOH \text{ maximul III.}$$

Din cele arătate mai sus se observă că nu există un acord unanim privind mecanismul de oxidare anodică a fierului în soluții alcaline. În mod particular, există dubii în ceea ce privește identitatea fazelor oxid/hidroxid formate în diferite condiții și asupra secvenței în care ele apar funcție de potențialul de electrod aplicat. Cele mai aprofundate studii privind produșii anodici ai fierului în soluții alcaline sunt acelea ale lui Geronov, Tomov și Georgiev. Prin măsurători de spectrometrie Mössbauer ei au identificat faze in situ în timpul unor cicluri galvanostatice de oxido-reducere a fierului în NaOH 5M. Au fost observate două domenii anodice, primul datorat formării $Fe(OH)_2$, iar al doilea, formării FeOOH. $Fe(OH)_2$ nereacționat a putut fi detectat în domeniul al doilea. S-a observat de asemenea că ionii Na^+ și K^+ nu manifestă efecte specifice dar ionii Li^+ acționează prin facilitarea formării magnetitei după mai multe cicluri de oxidare.

Dr. ing. Ion Bibicu a utilizat spectometria Mössbauer de suprafață pentru analiza probelor de oțel – carbon corodate în soluții amoniacale diluate.

În figurile 7.29 respectiv 7.30 sunt prezentate spectrele CEMS ale probei corodate în soluție $8 \cdot 10^{-3}$ M NH_3 și soluție 10^{-3} M NH_3.

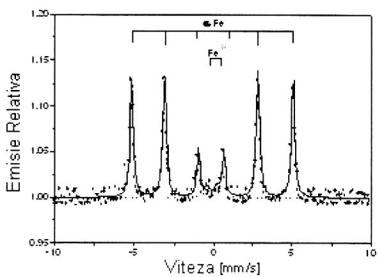


Fig. 7.29 - *Spectrul CEMS al probei de oțel carbon corodate în soluție $8 \cdot 10^{-3}$ M NH_3.*

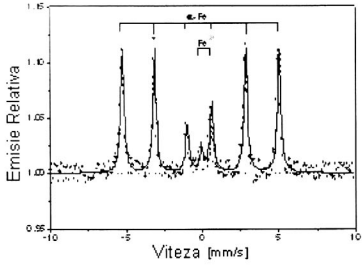


Fig. 7.30 - *Spectrul CEMS al probei de oțel carbon corodate în soluție 10^{-3} M NH_3.*

Cea mai bună prelucrare pe calculator a datelor experimentale pentru probele corodate utilizează un dublet paramagnetic Fe^{3+} adițional, la sextet. Parametrii sextetului (câmpul magnetic hiperfin, despicare cuadrupolară, deplasarea izomeră, lărgimea liniei) sunt aproape identici cu aceia ai probei necorodate. S-a remarcat totuși creșterea deplasării izomere la valoarea 0,002 mm/s $\pm$0,02 ca și continuă scădere a valorii câmpului magnetic hiperfin odată cu variația concentrației NH_3 de la $8 \cdot 10^{-3}$ M NH_3 la 10^{-3} M. Valoarea câmpului magnetic hiperfin cade (scade brusc) de la 26,308·106 A/m $\pm$ 0,199·106 (330, 6 KOe $\pm$2,5) la 26,054·106 A/m $\pm$ 0,199·106 (327, 4 KOe $\pm$2,5). Această ultimă valoare, corelată cu o slabă variație (modificare) a deplasării izomere poate fi explicată prin prezența impurităților de carbon.

Aceasta demonstrează faptul că în procesul de coroziune poate exista o anumită preferință pentru pozițiile fierului aflate în apropierea elementelor de aliere. S-a remarcat tendința de scădere (descreștere) a lărgimii liniilor sexteților: de la 0,26 mm/s (în cazul probei necorodate) la 0,25 mm/s. Orientarea preferențială a momentelor magnetice în planul probei continuă să se manifeste și după corodarea probelor. Principala diferență existentă între sexteții probelor corodate și sexteții probelor necorodate constă în scăderea liniilor de intensitate. Aceasta demonstrează prezenta unui strat superficial pe suprafața probelor corodate. Suprafața relativă a dubletului crește de la 3 % $\pm$3 până la 8% $\pm$3 când concentrația NH_3 scade de la 10^{-3} M.

Aceasta reconfirmă formarea unui compus superficial, fără ordonare magnetică ca urmare a coroziunii. Valorile despicării cuadrupolare sunt în domeniul 0,62 mm / s ± 0,3, în timp ce valorile deplasării izomere cresc liniar cu scăderea logaritmului concentrației NH_3, de la 0,22 mm / s pentru $8 \cdot 10^{-3}$ M la 0, 42 mm/s pentru 10^{-3} M. Erorile de determinare ale deplasării izomere cresc la 0,05 mm/s pentru soluția de $8 \cdot 10^{-3}$ M. Acești parametri indică prezența Fe^{3+} și sunt similari cu cei prezentați de oxihidroxizi amorfi ai Fe^{3+} , α - FeOOH supermagnetic și/sau γ - FeOOH și Fe $(OH)_3$. Atribuirea acestui dublet unei anumite specii chimice este dificil de realizat numai pe baza datelor din spectrometria Mössbauer, la temperatura camerei. Ariile relativ mici ale dubletului, ca și parametrii săi indică etapa inițială a coroziunii. În această etapă se consideră că principalul produs de coroziune este un oxihidroxid amorf al Fe^{3+} cu o compoziție nestoechiometrică.

În figura 7.31 este redat spectrul Mössbauer pentru proba de oțel carbon corodată în soluție de NH_4Cl $5 \cdot 10^{-3}$ M ce conține amoniac 10^{-3} M. Cea mai bună prelucrare pe calculator a spectrului obținut prin spectroscopie Mössbauer de transmisie (TMS) pentru o probă martor arată prezența unui singur sextet. Parametrii acestuia sunt practic aceeași ca ai unei probe de α-Fe. Lățimea pick-urilor la jumătatea înălțimii (0,3 mms^{-1} ± 0,01) confirmă o concentrație scăzută a elementelor de aliere în oțelul-carbon. Spectrul obținut prin conversie electronică (CEMS) arată de asemenea prezența α-Fe. În spectrul CEMS, intensitățile liniilor 2 și 5 în comparație cu liniile 3 și 4 arată că direcțiile razelor γ și momentele magnetice sunt aproape perpendiculare. Există o anizotropie magnetică pe suprafața probelor obținută în principal datorită lustruirii mecanice. Spectrul TMS arată că în interiorul probei momentele magnetice se găsesc distribuite aleatoriu. Lățimea liniei spectrului CEMS este de 0,27 mms^{-1} ± 0,02. O lărgime mai mică a liniei este de așteptat să se obțină în geometria de retroâmprăștiere datorită lipsei extinderii de saturație.

Cea mai bună prelucrare pe calculator a spectrului CEMS din figura 7.31 utilizează un dublet paramagnetic Fe^{3+} adițional la sextet. Parametrii sextetului (câmpul magnetic hiperfin, despicare cuadrupolară, deplasarea izomeră, lărgimea liniei) sunt aproape identici cu cei ai probei necorodate. Diferența principală între sextetele probei corodate și cele ale probei necorodate constă în descreșterea intensității liniilor. Aceasta demonstrează prezența unui film superficial pe suprafața probei corodate. Intensitatea relativă a ariei dubletului este de 20% ± 3% din aria totală a spectrului. Aceasta reconfirmă formarea unui compus superficial, fără ordonare

magnetică, rezultat în urma coroziunii. Parametrii obținuți pentru dublet sunt: despicarea cuadrupolară (Δ) 0,72 mms^{-1}± 0,03; deplasarea izomeră (δFe) 0,37mms^{-1} ± 0,02, lărgimea liniei (w) 0,39 mms^{-1} ± 0,02. Acești parametri arată prezența Fe^{3+} și sunt similari cu cei corespunzători ferihidratului, gel feric, Fe(III) amorf, $Fe(OH)_3 \cdot 0{,}9H_2O$. Cu aceeași acuratețe statistică s-a realizat fitarea spectrului cu un sextet si doi dubleți. Parametrii găsiți pentru cei 2 dubleți sunt. Δ_1= 0,63 mm/s ± 0.03; δFe_1 = 0,36 mm/s ± 0.02; w_1 = 0,34 mm/s ± 0.02; Δ_2 = 1,01 mm/s ± 0.03; δFe_2 = 0,38 mm/s ± 0.02; w_2 = 0,24 mm/s ± 0.03 iar ariile relative sunt: 15,4%, respectiv 4,3%. Datele celor 2 dubleți sunt foarte apropiate de următoarele combinații: oxid de Fe^{3+} amorf și superparamagnetic α-FeOOH și/sau γ-FeOOH, ferihidrat, amestec de ferihidrat, superparamagnetic α-FeOOH și/sau γ-FeOOH, ferihidrat și γ-FeOOH.

Atribuirea acestor dubleți la o specie chimică anume este relativ dificilă numai pe baza datelor Mössbauer obținute la temperatura camerei. Arii relativ mici ale dubleților, ca și parametrii lor arată stadiul inițial al coroziunii. În acest stadiu noi credem că principalul produs de coroziune este un amestec de ferihidrat Fe(III) si FeOOH (alpha si/sau gama) care nu prezintă ordonare magnetică si cristalină. Și datele obținute prin celelalte metode ne arată că ne aflăm într-un stadiu inițial de coroziune, când premergător fazelor cristaline de rugina se formează straturi de gel - FeOOH ca produși intermediari, relativ stabili, care ulterior în funcție de condițiile de coroziune trec in oxihidroxizi alpha si gama FeOOH si apoi in oxizi de fier (Fe_2O_3).

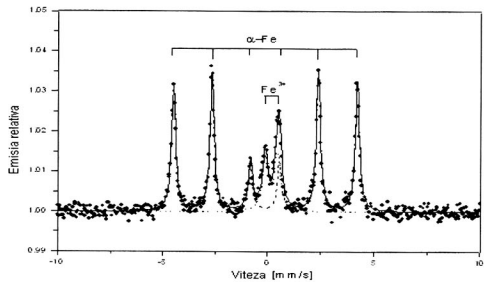


Fig. 7.31 - *Spectrul CEMS al oțelului-carbon corodat în soluție de NH_4Cl $5 \cdot 10^{-3}$ M*

8. PASIVAREA METALELOR

8.1. Caracteristicile stării pasive

La unele metale trecerea în stare ionică, din rețea în soluție poate stagna, atunci când ele se găsesc în contact cu un electrolit puternic oxidant sau la o anumită valoare a polarizării. Fenomenul este pus în legătură cu pasivarea metalului, în urma acoperirii suprafeței acestuia cu un strat de oxid, sare sau oxigen chemisorbit, aderent și compact (lipsit de pori), care izolează metalul de mediul coroziv. In aceste condiții viteza de coroziune scade la valori foarte mici, disparente.

Primele observații s-au facut asupra pasivării fieruluia (Hisinger, Berzelius, Schonbein); demonstrarea ei este simplă și constă în scufunadrea unei piese de fier în soluție concentrată de HNO_3; în aceasta metalul se pastrează săptamâni întregi cu suprafața lucioasă, ca un metal nobil. Spre deosebire de soluția concentrată, soluția diluată de HNO_3 atacă vehement fierul. Informații detailate despre fenomenul de pasivare se pot obține cu ajutorul tehnicii potențiostatice de trasare a curbelor curent-potențial. O dată cu mărirea potențialului anodic, curentul înregistrează o creștere, trece printr-un maxim (stare activă), după care se constată o scădere bruscă a intensității (pasivare), care se menține la o valoare minimă (stare pasivă) până când apare un nou proces de electrod, care se asociază cu o nouă creștere a curentului (figura 8.1). Acest nou proces este în general o ulterioară oxidare a filmului de oxid depus superficial sau așa numitul proces de transpasivare (degajarea oxigenului sau în general descompunerea soluției pe stratul de oxid pasiv format pe metal). Potențialul corespunzător pasivarii se mai numește și potențialul Flade, după numele celui care l-a observat cel dintâi, în 1911. Scăderea bruscă a densității de curent la potențialul Flade a fost propusă drept definiție fenomenologică a pasivării. Trebuie însă menționat faptul că scăderea bruscă de curent nu coincide exclusiv cu formarea stratului pasiv; uneori ea poate să corespundă la o altă transformare chimică.

Caracteristicile stării pasive sunt: potențialul Flade, densitatea curentului de coroziune în stare pasivă $i_{pas} \approx 0$, conductibilitatea ionică sau electronică a stratului pasiv și grosimea stratului.

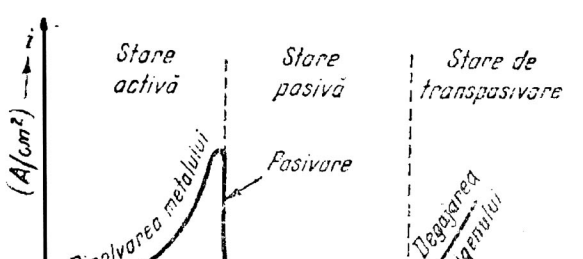


Fig. 8.1 – *Pasivarea unui metal prin polarizarea anodică*

Atunci când electrozii din fier, crom, titan şi din multe alte metale şi aliaje pasivabile sunt polarizaţi anodic pe cale potenţiostatică, se observă întotdeauna că la o anumită valoare a potenţialului anodic de polarizare are loc o scădere bruscă, la valori mici, a curentului, aşa cum se observă în figura 8.1. În general, această situaţie se interpretează ca fiind determinată de formarea filmului de pasivitate care acoperă suprafaţa metalică. Acest potenţial poartă denumirea de potenţial Flade (ε_F).

Într-adevăr, efectuând cercetări pe fier, Flade şi mai ales Franck au observat că există o variaţie importantă a potenţialului fierului în mediu de acid sulfuric la întreruperea curentului de polarizare. Bonhoeffer şi colaboratorii au determinat potenţialul Flade al fierului printr-un proces de activare catodică. Bonhoeffer şi Vetter au observat prima oară potenţialul Flade anodic la repasivarea spontană a fierului în acid azotic, iar Franck, efectuând măsurători potenţiostatice, a găsit valori apropiate ale potenţialului Flade obţinut prin curba de polarizare trasată din domeniul activ spre domeniul pasiv şi cea trasată din domeniul pasiv spre domeniul activ .De asemenea, Franck a arătat că există o dependenţă a potenţialului Flade (a fierului) de pH. în soluţii de acid sulfuric, pentru un domeniu de pH cuprins între 0.4 şi 4. Această dependenţă este exprimată de relaţia:

$$\varepsilon_F = 0{,}58 - 0{,}058\ pH \qquad (8.1)$$

Aşa cum au constatat diferiţi cercetători, această relaţie se aplică atât pentru fier cât şi pentru alte metale, atât în medii acide, cât şi în medii neutre sau alcaline în prezenţa ionilor CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} etc.

S-a ajuns astfel la concluzia că este plauzibil să se considere că potenţialul Flade este de fapt potenţialul unui electrod oxidic adică al unui electrod de speţa a doua, a cărui reacţie la echilibru este de forma:

$$Me + n\ H_2O \rightleftharpoons MeO_n + 2H^+ + 2ne^- \qquad (VIII.1)$$

Se observă cu uşurinţă dependenţa de pH a potenţialului. S-a constatat că la unele metale ca Ag, Hg, Sb, Bi, Au, Pd , Pt sau chiar Fe, în medii alcaline potenţialul Flade determinat experimental are valori apropiate de potenţialul Flade calculat pe baza ecuaţiei de echilibru. Pentru fier, în medii acide însă, s-a găsit o mare diferenţă între potenţialul Flade determinat experimental pe cale potenţiostatică şi cel calculat după ecuaţia de echilibru, după cum urmează. Valoarea experimentală a potenţialului Flade al Fe în acid sulfuric este de 0,58 V. Din datele termodinamice, se constată că potenţialele de echilibru corespunzătoare formării unor oxizi ai fierului au o valoare apropiată de zero, în raport cu electrodul de hidrogen, aşa cum se observă şi în tabelul de mai jos .

Tabelul 8.1

Potenţialele de echilibru a formării unor oxizi ai fierului

Sistemul	Potenţialul de echilibru (V)
$Fe / Fe(OH)_2$	− 0,047
$Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$	− 0,272
Fe/Fe_3O_4	− 0,085
Fe/Fe_2O_3	− 0,051
Fe_3O_4/Fe_2O_3	+ 0,221

Această nepotrivire a potenţialului Flade pentru fier cu valorile potenţialelor de formare a diferiţilor oxizi pasivanţi a condus la discuţii numeroase şi contradictorii între cercetători. Astfel, Cartledge pentru a pune de acord valoarea potenţialului Flade cu cea a potenţialului de formare a oxizilor, face presupunerea că pe fier se formează două straturi suprapuse de oxid. În partea exterioară se află

Fe_2O_3 , iar între acesta şi metal se află un strat de oxid bidimensional de oxid feros anormal, care are o energie de formare anormală (73 kcal / mol). Această valoare a energiei de formare a oxidului anormal este apropiată de valoarea potenţialului Flade . Göhr şi Lange au arătat că filmul pasiv pe fier constă din două straturi, şi anume unul interior de Fe_3O_4 şi altul exterior format din γ Fe_2O_3. Folosind acest model, Vetter ajunge la concluzia că potenţialul Flade este caracteristic următoarei reacţii de echilibru:

$$2\,Fe_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3\,Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(VIII.2)}$$

Uhlig a arătat că atât discrepanţa dintre datele experimentale şi cele teoretice privitor la potenţialul Flade, cât şi dificultăţile de explicare pe care le implică presupunerea că filmul de pasivitate constă dintr-un strat dublu de oxizi, pot fi înlăturate dacă se consideră că filmul pasiv constă din oxigen chemosorbit pe suprafaţa metalică, aşa cum este exprimat de echilibrul:

$$3\,H_2O + Fe_{\text{suprafaţă}} \rightleftharpoons O{\cdot}O_{2\,\text{adsorbit}} + 6H^+ + 6e^- \qquad \text{(VIII.3)}$$

Folosind datele termodinamice directe ale chemosorbţiei oxigenului gazos pe fier , el obţine pentru echilibrul de mai sus valoarea ΔG = 75 kcal / mol, pentru care ε^0 corespunzător are valoarea de + 0,56 V , care este foarte apropiată de valoarea potenţialului Flade al fierului găsită experimental.

La concluzii asemănătoare a ajuns şi Kolotîrkin efectuând măsurători de capacitate diferenţială şi rezistenţă electrică funcţie de potenţialul aplicat anodic electrozilor de oţel inoxidabil în acid sulfuric . Într-adevăr, analiza curbelor capacitate diferenţială-potenţial şi rezistenţă electrică-potenţial conduce pe Kolotîrkin la concluzia că oţelul se pasivează în acid sulfuric în două etape. În prima etapă, are loc dizolvarea metalului, proces caracterizat prin aceea că valoarea capacităţii diferenţiale rămâne constantă pe un domeniu de potenţial cuprins între − 0,5 V şi + 0,2 V . În etapa a doua, suprafaţa metalică devine pasivă, când capacitatea diferenţială ajunge doar la jumătatea valorii avute în etapa precedentă, iar rezistenţa ohmică este foarte mică şi practic are aceeaşi valoare ca şi în domeniul dizolvării active. Ca urmare a acestei comportări a oţelului inoxidabil, Kolotîrkin trage concluzia că pe suprafaţa aliajului nu se formează un strat de oxid, deoarece variaţia atât a capacităţii diferenţiale cât şi, mai ales a rezistenţei ohmice ar fi

trebuit să fie mult mai mare. El arată în continuare că este vorba de o întârziere cinetică a reacției anodice ca rezultat al adsorbției activate a oxigenului pe suprafața metalică.

8.2 Formarea stratului protector

Formarea anodică a stratului de oxid sau oxihidrat se observă și în soluții puternice acide, în care, chiar la densități mari de curent, ionii H^+ migrând spre catod, se împuținează considerabil în preajma anodului, astfel că precipitarea hidroxidului sau oxihidratului devine posibilă.

Dezvoltarea și proprietățile stratului protector depind în principal de conductibilitatea electrică și de mecanismul de conducție, stratul poate fi:

a. neelectroconductor
b. predominant conductor ionic
c. predominant conductor electronic

8.2.1 Formarea straturilor neelectroconductoare

Dacă stratul inițial format nu este electroconductor, la o densitate de curent
aparentă constantă se înregistrează o creștere a densității de curent reale pe părțile încă libere ale suprafeței metalice. Astfel, în porii stratului apare o polarizare puternică ce poate determina o nouă reacție de electrod (de exemplu trecerea ionilor M^{2+} într-o treaptă de oxidare superioară). Dar este posibilă și formarea unui strat superficial de altă natură decât cel primar și care va avea și proprietăți diferite.

Incetul cu încetul stratul protector se completează, iar potențialul de electrod crește până la valoarea disruptivă. O depolarizare printr-o degajare anodică de O_2, după reacția:

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \qquad \text{(VIII.4)}$$

nu are loc în acest caz nici chiar la supratensiuni de ordinul a 100V, deaorece ea este posibilă numai când electronii pot fi transportați prin stratul compact. Asemenea straturi formează: Al, Ti si Ta. Electrozii pasivi de Al, Ti și Ta transportă curentul numai în sens anodic și de aceea se utilizează ca redresori de curent alternativ. O asemenea protecție mai exercită și unele săruri ca $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, etc.

Având în vedere că porii stratului sunt saturați cu electrolit, rezistența electrică a stratului va fi proporțională cu rezistența electrolitului.

Densitatea de curent aparentă i_a și cea reală i_r din porii stratului superficial, pasiv, sunt legate prin relația:

$$i_a = i_r(1-\theta) \tag{8.2}$$

unde θ este gradul de acoperire al suprafeței electrodului. Variația în timp a lui θ este dată de diferența dintre vitezele de formare și dizolvare a stratului pasiv.

Conform legii lui Faraday, viteza de formare a stratului suprficial pasiv este:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{formare} = ki_a \tag{8.3}$$

unde k este gradul de acoperire realizat de unitatea de cantitate de electricitate.

Viteza de dizolvare a stratului pasiv se poate considera constantă în condiții de convecție definite și se poate caracteriza prin densitatea de curent de coroziune i_{cor}:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{dizolvare} = ki_{cor} \tag{8.4}$$

Pentru variția în timp a gradului de acoperire θ rezultă deci:

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{formare} - \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{dizolvare} = k(i_a - i_{cor}) \tag{8.5}$$

Cum în determinările galvanostatice i_a este constant, integrarea ecuației duce la:

$$\theta = k(i_a - i_{cor})\cdot t \tag{8.6}$$

Timpul necesar acoperirii complete a electrodului (θ=1) este:

$$\tau = \frac{1}{k(i_a - i_{cor})} \tag{8.7}$$

Pentru exprimarea densitații reale în pori se combină ecuațiile (8.2) și (8.7)

$$i_r = \frac{i_a}{1-\theta} = \frac{i_a}{k(i_a - i_{cor})\cdot(\tau - t)} = \frac{k'}{(\tau - t)} \qquad (8.8)$$

Intr-o reprezentare i_r –t, ecuația (8.8)) este o hiperbolă. Dacă se consideră curba curent/potențial pentru polarizarea de difuzie cuasiliniară, la dizolvarea anodică în pori, urmează ca și variația potențialului de electrod ε în funcție de timp este tot o hiperbolă.

$$\varepsilon = \frac{k''}{\tau - t} \qquad (8.9)$$

8.2.2. Formarea straturilor cu conductibilitatea ionică

Formarea straturilor cu conductibilitatea ionică decurge în mod asemănător

cu a straturilor neconductoare, cu deosebirea că rezistența primelor este de obicei considerabil mai mare decât a electrolitului din pori. Conductibilitatea acestor straturi se datorează migrarii ionilor (cationi și anioni) care alcatuiesc stratul. Există o cădere de potențial electrochimic datorată ionilor. Din cauza intensității câmpului intern al stratului (10^6-10^7 V/cm), în migrația ionilor este decisivă componenta electrică. Intrucât însă mișcarea ionilor în rețea necesită o energie de activare, curentul ionic din interiorul stratului nu este mai mare decât rezultă din legea lui Ohm.

Dependența de timp a grosimii l a stratului pasiv, având conductibilitatea ionică, urmează o lege analoagă cu ecuația (8.10):

$$\frac{dl}{dt} = k(i_a - i_{cor}) \qquad (8.10)$$

In condițiile galvanostatice i_a=const, urmează ca prin integrare intre limitele
τ(θ =1) și t.

$$l = k(i_a - i_{cor})\cdot(t - \tau) \qquad (8.11)$$

Considerând că rezistența specifică ρ a stratului rămâne constantă și că polarizarea ohmica η_r de-a curmezisul stratului este o funcție liniară de densitatea de curent ($\eta_r = \rho \cdot l \cdot i_a$), pentru curba potential-timp, avem:

$$\varepsilon(t) - \varepsilon(\tau) = k \cdot \rho \cdot i_a \cdot (i_a - i_{cor}) \cdot (t - \tau) \qquad (8.12)$$

deci o dependența liniară a lui ε în funcție de timp. Aceste curbe ε/t se deosebesc considerabil de cele corespunzatoare peliculelor neconductoare (izolatoare).

Dacă $i_{cor} << i_a$, η_r crește cu pătratul lui i_a .

8.2.3 Formarea stratului cu conductibilitate electronică

Conductibilitatea electronică, de ~ 10^3 ori mai mare decât cea ionică,este prezentă în special la oxizii de Fe, Ni, Co, Zn și metalele nobile. Potențialul Galvani dintre metalul acoperit cu stratul de oxid și soluția de electrolit care conține sistemul redox, depinde de concentrație conform relației lui Nernst.

Formarea stratului de oxid dotat cu conductibilitate electronică se datorează unei reacții electrochimice dintre metal și ionii OH^- sau moleculele de apă:

$$M + zOH^- \rightarrow MOz/2 + z/2H_2O + ze^- \qquad (VIII.5)$$

$$M + zH_2O \rightarrow MOz/2 + zH^+ + ze^- \qquad (VIII.6)$$

Potențialul de echilibru ($\varepsilon_{e,2}$) al acestor reacții este de obicei cu câteva sute de mV mai pozitiv decât potențialul de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ al procesului de ionizare directă a metalului:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (VIII.7)$$

In absența unui curent exterior, pe electrodul acoperit cu stratul de oxid se creează un potențial mixt ε_m , la care cele două reacții opuse se caracterizează prin curenți egali: pe de o parte trecerea ionilor metalici în soluție, pe de altă parte reducerea oxidului la metal. După cum rezulta din curbele i- ε pentru cele două procese, oxidul se formează cu densitatea de curent i_x, la potențialul $\varepsilon_{e,2}$.

Creșterea polarizării se explică pe diverse căi și anume: este posibil ca la dizolvarea anodică a metalului activ, prin depășirea produsului de solubilitate al sării metalului (formată cu un anion al soluției sau prin hidroliză) să apară mai întâi un strat neconductor. Apoi curentul efectiv crește, o dată cu el și polarizarea, pâna se atinge potențialul $\varepsilon_{e,2}$, când începe formarea stratului având conductibilitate electronică, în timp ce stratul primar –neconductor- de obicei se

solvă. Formarea succesivă a unor asemenea straturi se reflectă pe diagramele i- ε prin forma în trepte a curbelor.

8.3 Stabilitatea şi distrugerea filmelor de pasivitate

Atât din punct de vedere teoretic cât şi practic filmele de pasivitate care sunt compacte şi impenetrabile pot, în anumite condiţii, să se deterioreze local. Această deteriorare poate fi de natură mecanică sau de natură chimică.

8.3.1 Deteriorarea mecanică locală a filmelor de pasivitate

A fost observată la numeroase sisteme metal-electrolit. Investigaţiile efectuate de unii cercetători au arătat că deteriorarea mecanică locală se datoreşte planelor emergente de alunecare ce apar în metalele tensionate mecanic în timpul deformării lor plastice . Prin acest tip rupere, suprafaţa metalelor devine activ-pasivă, contribuind astfel la desfăşurarea procesului de coroziune fisurantă sub tensiune mecanică.

8.3.2 Deteriorarea chimică

Este cunoscut de mult faptul că dacă unui sistem pasiv metal-electrolit i se adaugă anumiţi ioni, denumiţi agresivi, apare o deteriorare locală a filmului de pasivitate. Din acest punct de vedere sunt cunoscuţi ionii Cl^-, Br^- şi I^- ca producând distrugeri locale (coroziune în pitting) ale filmelor de pasivitate pe numeroase metale şi aliaje.

Cel mai bine investigat proces de coroziune locală produsă de ionii de clor este acela al activării locale a filmelor de pasivitate pe aliaje feroase. Pornind de la studiile efectuate pe fier au fost puse în evidenţă următoarele cerinţe în ceea ce priveşte activarea locală a filmelor de pasivitate prin ioni de clor: concentraţia ionilor de clor trebuie să depăşească o anumită valoare limită care depinde de compoziţia mediului coroziv şi de natura metalului; potenţialul de electrod trebuie să fie situat deasupra unei valori scăzute limită, denumită potenţial de pitting. Murgulescu şi Radovici au determinat concentraţiile limită ale ionilor de clor pentru fier în mediu alcalin, pentru aluminiu în mediu alcalin (pH 11), precum şi pentru titan, iar Uhlig şi colaboratorii au elaborat ecuaţii pentru calculul concentraţiei limită a Cl^- funcţie de compoziţia electrolitului.

Dependenţa de potenţial a coroziunii în pitting nu poate fi descrisă de o singură limită, deoarece procesul include cel puţin trei

etape: nuclerea pittingului prin distrugerea locală a pasivității; creșterea excavației de pitting prin dizolvarea anodică; repasivarea suprafeței metalice active. De importanță primordială este însă distrugerea locală a filmului de pasivitate, pentru că acesta este actul inițial de la care se declanșează coroziunea locală.

Totuși reacțiile care conduc la distrugerea locală a filmelor de pasivitate sunt puțin cunoscute și sunt tratate calitativ. Unii autori presupun că ionii de clor se adsorb, iar alții că se adsorb pe suprafețele pasivate, acesta fiind stadiul inițial al creșterii vitezei de dizolvare. Heuslerb și Fischer, folosind tehnica electrodului disc-inel rotativ, au măsurat creșterea vitezei de dizolvare a filmelor de pasivitate pe fier. Pe baza investigațiilor efectuate ei au tras concluzia că ionii de clor se adsorb neuniform pe suprafața electrodului formând insule de adsorbție pe suprafața pasivată. Pornind de la fluctuațiile de curent observate în timpul măsurătorilor, ei au tras concluzia că insulele de adsorbție a ionilor de clor fluctuează statistic pe suprafață prin procese de adsorbție-desorbție. În timpul existenței lor, insulele interacționează puternic cu filmul de oxid producând dizolvarea sa.

Weil și Menzel au tras concluzia că ionii de clor reacționează specific cu liniile de dislocație care pleacă de la suprafața filmului de oxid.

Efectuând studii potențiostatice pe aliaje binare Fe-Cr, Radovici și Ibrahim au arătat că atacul local al ionilor de clor are la bază un mecanism bazat pe reacțiile de penetrație anionică caracteristice lekseevsubstanțelor anorganice complexe de tip polimeric.

În acord cu teoria reacțiilor de penetrație anionică, filmele de pasivitate de tip polinuclear care sunt complecși în care atomii metalici sunt legați prin punți OH sau O în adevărate lanțuri polimerice, pot interacționa cu diferiți anioni astfel încât grupările H_2O sau OH de la capetele lanțului polimeric sunt înlocuite cu aceștia. Relativa abilitate a anionilor de a deplasa grupe de coordinare în asemenea reacții este o măsură a tendinței lor de coordinare. Deoarece tendința de coordinare pentru diverși anioni este $OH^-(H_2O) > SO_4^{--} > S^{--} > Cl^-$, va fi de așteptat o slabă penetrație anionică cu liganzi slabi coordinabili ca și Cl^- în filmele de oxid hidratat de crom, ce se formează pe aliajele binare Fe-Cr. În felul acesta s-a putut explica lipsa atacului în pitting la oțelul binar Fe-Cr în prezența ionilor de clor.

Acest mod de interpretare a dizolvării locale a filmelor de pasivitate este în acord cu cel propus de Kolotîrkin, Popov și Alekseev.

8.4. Studiul filmului pasiv

Pentru studiul filmului pasiv se utilizează metoda in situ (studiul filmului în soluție) și ex situ (studiul filmului pasiv după îndepărtarea solventului.

Studii ale filmului pasiv in situ s-au făcut utilizând culometria, iar studii ex situ fotoelectron spectroscopie (XPS) și spectrometrie Auger (AES). Filmul pasiv este format din oxizi, dar structura lor stoechiometrică este strict dependentă de condițiile de formare.

De obicei, filmul format pe suprafața metalului are o structură amorfă și rezistă bine la coroziune. Aceste faze amorfe preced fazele cristaline de oxizi. Pe suprafața fierului se formează în diverse medii filme pasive alcătuite în principal din Fe_2O_3. Ele conțin aproape întotdeauna o proporție de ioni de Fe^{2+} la interfața metal - oxid. Anumiți cercetători atribuie filmului pasiv o structură dublă: un strat superior alcătuit din γ- Fe_2O_3 și un strat inferior format din Fe_3O_4.

Studii recente se referă la comportarea oțelului-carbon în diferite medii alcaline care conțin: NH_3/NH_4^+, HS^-, CN^- și O_2. În aceste medii se formează straturi pasive alcătuite din compuși de coroziune, de diferite grosimi și cu compoziție diversă. Compoziția și grosimea filmelor pasive este dependentă atât de compoziția mediului agresiv, cât și de timpul de contact al oțelului cu electrodul. Comportarea electrochimică a fost studiată utilizând măsurători de impedanță, iar morfologia suprafeței corodate a fost studiată folosind microscopia fotoelectrochimică (SPECM) și spectrometria fotoelectronică cu raze X (XPS).

În soluții neutre și slab tamponate, curba de polarizare a fierului pur, trasată în condiții potențiostatice, este caracterizată de un singur maxim bine conturat, care marchează tranziția activ-pasiv și care se realizează pe un domeniu restrâns de potențial. Spre exemplificare în figura 8.2 sunt reproduse curbele anodice potențiostatice obținute de Bockris și coautorii, Nagayama și Cohen, pe un electrod disc rotitor, în soluții tamponate pe bază de borați, pH = 8,4 la 25°C.

Pe baza măsurătorilor de elipsometrie, autorii admit că în vârful curbei, suprafața metalului este acoperită de un film monomolecular de $Fe(OH)_2$, care frânează cinetic dizolvarea metalului, determinând scăderea densității de curent. În zona de tranziție, pe suprafața fierului începe să se formeze și Fe_2O_3 alături de $Fe(OH)_2$, pentru că în zona pasivă stabilă, pe suprafața metalului să fie acoperită de un strat de γ-Fe_2O_3, având grosimea de 30-40 Å.

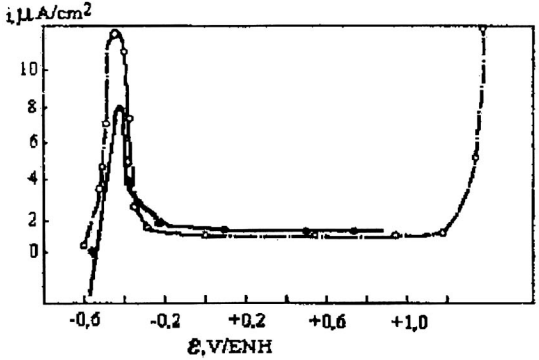


Fig. 8.2 - *Curbe potențiostatice pentru Fe / soluție de acid boric și borat de sodiu, pH = 7,4 obținute de Bockris, Nagayama și Cohen*

În studii de voltametrie ciclică, în soluții alcaline și în acord cu figura 8.3 voltamograma fierului pe electrod disc rotitor evidențiază 4 maxime anodice (A_1, A_2, A_3 și A_4) și două maxime catodice C_3 și C_4 (după alți autori, la cicluri repetate, vârful C_3 este precedat de un umăr C_3').

Atribuirea vârfurilor de pe voltagrama unor specii de fier oxidate și reduse este încă controversată. Maximul A_1 a fost legat de oxidarea hidrogenului rămas adsorbit pe electrod sau de formarea $Fe(OH)_2$ atribuit și maximului A_2, în timp ce vârful C_2 a fost atribuit reducerii unor specii de fier, până la fier metalic.

Maximul anodic A_3 corespunde formării Fe_3O_4 din $Fe(OH)_2$ și este asociat cu maximul catodic C_3, unde se produce reducerea Fe_3O_4 la $Fe(OH)_2$; în timpul ciclării multiple se formează un strat interior de Fe_3O_4 și un altul exterior de α-FeOOH. După unii autori Fe_3O_4 se formează din primul ciclu și crește odată cu numărul de cicluri (atât maximul anodic A_3, cât și maximul catodic C_3 cresc cu numărul de cicluri).

Curentul pasiv, în schimb, scade cu numărul de cicluri, sugerând formarea unui film mai compact și aderent pe substratul metalic. Nu există în literatură nici un rezultat raportat, privind numărul de cicluri necesare pentru stabilizarea voltamogramei pe fier. Ca rezultat al studiilor bazate pe tehnici spectrale s-au propus diferite

mecanisme ale tranziției activ - pasiv, fără să se ajungă la o interpretare unitară.

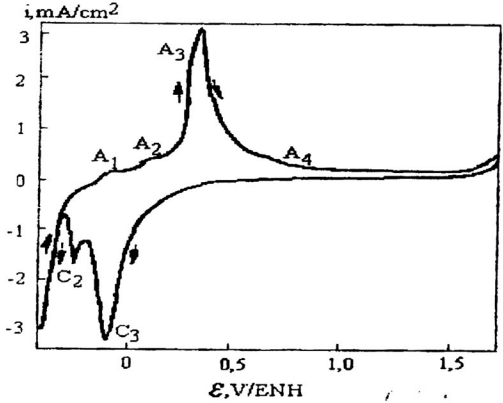


Fig. 8.3 - *Voltagrama ciclică pentru sistemul Fe/0,1 M NaOH la 25°C.*

Totuși, majoritatea autorilor admit că dizolvarea activă are loc după mecanismul necatalizat propus de Bockris, ca inițierea pasivării (primul maxim) este determinat de blocarea suprafeței fierului de un film poros de $Fe(OH)_2$ și ca filmul pasiv este format dintr-un oxid deshidratat α- sau γ-Fe_2O_3. Principalele diferențe în opinia diverșilor cercetători, se regăsesc în mecanismul de tranziție de la filmul de $Fe(OH)_2$, format inițial, la Fe_2O_3.

9. PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ INHIBITORI DE COROZIUNE

9.1 Clase şi tipuri de inhibitori

Practica prevenirii şi combaterii coroziunii prin inhibarea acțiunii agresive a mediului cu care construcțiile metalice vin în contact utilizează în calitate de inhibitori numeroşi compuşi chimici. Pentru a fi eficient inhibitorul de coroziune trebuie să fie compatibil cu mediul corosiv şi cu structura metalului. Folosirea substanțelor care prezintă efect inhibitor într-un mediu corosiv şi în anumite condiții agresive presupune o selecționare rațională a lor, în funcție de criterii ştiințifice riguroase (mecanism de acțiune, stabilitate în condiții de lucru date, etc.), astfel încât să se obțină eficacitate maximă de reducere a vitezei de distrugere a materialelor metalice. Intensitatea acțiunii de inhibare a coroziunii depinde în mod esențial, pentru un sistem dat metal-mediu-inhibitor de natura atomilor activi din moleculă, de natura grupei funcționale dar şi de restul moleculei.

Clasificarea numărului foarte mare de substanțe care prezintă proprietatea de inhibare a coroziunii a fost făcută luându-se în considerare următoarele criterii principale:

- compoziția şi structura chimică a inhibitorului;
- natura legăturii inhibitor-metal;
- reacția electrochimică parțială care este frânată;
- modul de acțiune a inhibitorului;
- mediile agresive ale căror efect le diminuează sau anihilează inhibitorul.

9.1.1. Clasificarea inhibitorilor după compoziția şi structura chimică

În funcție de structura lor chimică, inhibitorii se pot grupa în două mari categorii:

- substanțe de tip anorganic, în special din categoria sărurilor;
- substanțe de tip organic din care cele mai importante sunt: aminele, derivații cu sulf, sărurile de amine, nitroderivații, esterii acizilor organici şi anorganici.

Inhibitorii de natură anorganică. Inhibitorii de natură anorganică acționează asupra proceselor de coroziune prin formarea unor filme protectoare de produși principali sau secundari de reacție a unor filme de adsorbție. Substanțele anorganice care prezintă efect inhibitor asupra coroziunii metalelor și aliajelor în diferite medii sunt mai puțin numeroase decât cele de natură organică. Dintre inhibitorii anorganici cea mai importantă grupă din punct de vedere practic, în special pentru combaterea coroziunii în circuitele de apă o constituie *compușii oxidanți*, care acționează ca pasivatori pentru substanța metalică cu care vine în contact. Astfel, cromații, bicromații, azotiții, osmiații sunt substanțe puternic oxidante, care produc pasivarea în absența oxigenului. Alte substanțe ca molibdații, azotații, wolframații au putere oxidantă mai slabă și acționează ca pasivatori numai în prezența oxigenului. Inhibitorii anorganici oxidanți protejează metalul prin formarea pe suprafața lui a unui strat de oxid și prin deplasarea potențialului de electrod spre valori mai electropozitive până în domeniul pasiv, unde viteza de coroziune scade la valori foarte mici.

O altă grupă de inhibitori anorganici o constituie *substanțele neoxidante* care acționează ca pasivatori indirecți, așa cum sunt: fosfații, carbonații, silicații, etc. În prezența oxigenului, acești compuși interacționează cu metalul de protejat formând pe suprafața lui filme protectoare de produși insolubili: fosfați, carbonați, silicați, etc.

Efect inhibitor pentru coroziunea care se desfășoară prin depolarizare cu hidrogen prezintă *sărurile unor metale grele* cum este spre exemplu clorura de arsen ($AsCl_3$) sau sulfatul de bismut ($Bi_2(SO_4)_3$). Aceste substanțe se reduc și formează filme metalice de arsen sau bismut, pe care hidrogenul se descarcă cu supratensiune mare; în acest fel reacția de depolarizare catodică este frânată și viteza întregului proces de coroziune scade simțitor.

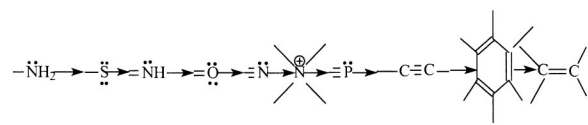
Compușii anorganici ca *halogenurile sau oxidul de carbon* inhibă coroziunea aliajelor feroase în mediul acid prin formarea unor filme de adsorbție pe suprafața metalului.

Inhibitorii de natură organică Dintre inhibitorii organici cei mai importanți sunt heterociclii saturați și nesaturați cu unul sau mai mulți heteroatomi (oxigen, sulf, azot), alcoolii, aldehidele, acizii sulfonici și derivații lor, tiazolii, compușii cuaternari ai azotului, mercaptanii, sulfurile, tiazinele.

S-au adoptat diferite criterii de clasificare a inhibitorilor organici dintre care cel mai întâlnit și mai corect din punct de vedere științific este cel al naturii grupei funcționale pe care unii autori o

denumesc „centru de inhibiție" iar alții „funcție ancoră". Nu orice grupă funcțională existentă în molecula unei substanțe chimice determină proprietatea de inhibitor, este vorba de grupa funcțională activă cu care inhibitorul de coroziune se fixează pe suprafața metalului conferindu-i protecție. Schematic reprezentat, un inhibitor de coroziune poate fi considerat ca o substanță cu structură asimetrică, formată din funcția ancoră notată cu *P* și restul moleculei notat cu *R*. Notația *P* are semnificația polarității moleculei, determinată de grupa funcțională activă, iar *R* are semnificația de radical.

Polaritatea moleculei de inhibitor este determinantă a capacității de inhibare. Inhibitorii de coroziune acționează de mai multe ori prin mai multe funcții ancoră. În conformitate cu teoria orbitalilor moleculari este de așteptat o acțiune inhibitoare atunci când în ansamblul moleculelor există un atom hibridizat sp^3 sau sp^2 și care posedă cel puțin o pereche izolată de electroni sau se găsește într-un sistem de legătură cu electroni π. Sistematizarea următoare redă eficiențele relative ale atomilor activi din molecula substanței inhibitoare:



Scăderea activității de inhibare variază de la stânga la dreapta în seria prezentată.

Așa cum rezultă dintr-o analiză a straturilor inhibitorilor de coroziune organici, se poate afirma că majoritatea lor fac parte din categoria substanțelor tensioactive, denumite și tenside sau agenți activi de suprafață, substanțe cu structură asimetrică, formată din două părți: una nepolară, formată din catena hidrocarbonată și o parte polară, reprezentată de grupa funcțională. Catena nepolară are proprietăți hidrofobe și lipofile, iar grupa polară prezintă proprietăți hidrofile și lipofobe. Tensidele se repartizează după introducerea lor într-un sistem heterogen (apă-metal, etc.) la interfața dintre faze. Datorită polarității moleculelor, tensidele se orientează în funcție de natura mediilor din sistemul heterogen.

În cazul inhibitorilor de coroziune care se folosesc într-un sistem format din solid-suprafața metalului și lichid-mediul corosiv, acumularea moleculelor de inhibitor pe suprafața metalului se face printr-un proces de adsorbție. Ca urmare a acestei acumulări a

moleculelor polare de inhibitor rezulta stratul protector. Substanțele, în funcție de valoarea eficienței de inhibitor, au fost clasate în trei grupe:

- produse slab active sau inactive: hidrocarbura, clorura, bromura, acidul sulfonic, alcoolul, aldehida, cetona, acidul, esterul metilic;
- produse cu activitate de inhibitor mică: nitrilul, hidroperoxidul;
- produse cu activitate de inhibitor bună: amina, sarea cuaternară de amoniu.

9.1.2. Clasificarea inhibitorilor după natura legăturii inhibitor/metal

În funcție de natura legăturii care se stabilește între metal și substanța care frânează procesul de coroziune, inhibitorii se pot încadra în două mari clase:

a) compuși care acționează asupra proceselor de coroziune printr-o inhibare fizică;
b) compuși care reduc viteza de coroziune a materialelor metalice printr-o inhibare chimică.

Inhibitorii cu acțiune fizică se leagă de metal prin forțe electrostatice sau de tip van der Waals. Adsorbția are loc mai întâi pe zonele cu energie liberă mai ridicată și treptat ei acoperă suprafața metalului, dislocuind moleculele sau ionii de agent agresiv sau moleculele de apă prezentate la interfață, devenind componenți ai stratului dublu electronic. Aceşti inhibitori blochează suprafața metalului printr-un proces reversibil de adsorbție, încetinind sau chiar oprind desfășurarea reacțiilor la interfața metal/soluție. Suprafața de adsorbție constituie probabil un stadiu esențial în formarea oricărei pelicule-barieră, dar aici termenul se referă numai la inhibitori care nu suferă nici un proces chimic în legătură cu protecția anticorosivă pe care o imprimă metalului. În această categorie intră un număr redus de inhibitori anodici; dintre aceştia menționăm oxidul de carbon (CO) și ionii halogen (F^-, I^-).

Compușii organici care prezintă efect inhibitor prin adsorbție fizică corespund următoarelor clase: alcooli, aldehide, cetone, amine, acizi carboxilici, etc. Inhibitorii de adsorbție se utilizează în medii acide, neutre și alcaline.

Inhibitorii cu acțiune chimică se leagă de metal prin forțe de adeziune de natură chimică, intermediare între legătura covalentă și electrovalență. Între substanțe inhibitoare și suprafața metalului are

loc o adsorbție chimică, în urma căreia nu se formează nici un fel de noi substanțe ce ar putea fi separate, însă atomii de la suprafața corpului solid și moleculele mediului înconjurător suferă o transformare chimică și între ele apare o legătură chimică.

În această categorie se încadrează majoritatea inhibitorilor anorganici: cromații, bicromații, azotiții, acționează prin eliberarea oxigenului și formarea unui film insolubil cu metalul (Fe_2O_3 pe aliaje feroase), pe care se depun produsele de reducere a acestor compuși de exemplu (Cr_2O_3). Fosfații, polifosfații, silicații dau prin interacțiunea cu un component al mediului agresiv pelicule protectoare. Moleculele unor compuși organici care conțin în compoziția lor un atom de clor, sulf, arsen sau o grupă funcțională: - COOH; - OH; - SO_3H; - SH, capabilă să furnizeze ioni organici se comportă ca inhibitor.

În figura 9.1 este prezentată o încercare de clasificare a inhibitorilor de coroziune în funcție de natura legăturii care se stabilește între inhibitor și metal, elaborată de H. Fischer.

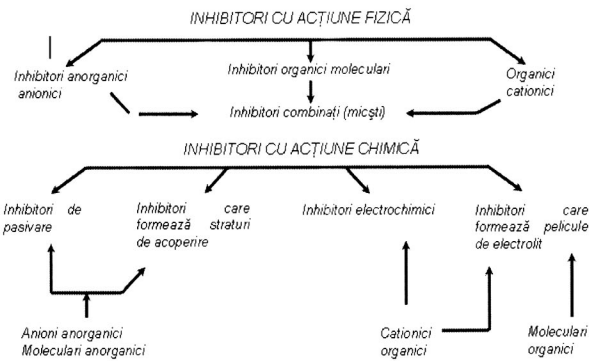


Fig. 9.1 - *Clasificarea inhibitorilor în funcție de natura legăturii inhibitor-metal*

În tabelul 9.1 se face o paralelă între cele două tipuri de inhibare-fizică și chimică – pentru a se deduce principalele deosebiri.

Tabelul 9.1

Caracteristicile legăturii de adsorbție

	Adsorbție fizică	Chemosorbție
Reversibilitate	Speciile adsorbite se îndepărtează ușor prin spălare cu solvenți.	Adsorbția este ireversibilă, permanentă.
Energia	Căldura de adsorbție scăzută (în apă < 10 kcal).	Căldura de adsorbție mare (în apă > 10 kcal).
Cinetica	Adsorbție rapidă, relativ independentă de temperatură. Energia de activare este apropiată de cea din procesele de difuziune.	Adsorbție înceată, cu un exces de energie de activare de 6 kcal.
Specificitate	Speciile adsorbite nu depind de natura adsorbantului.	Interacțiune specifică, strâns dependentă de natura adsorbantului
Tipul de interacțiune	Van der Waals sau forțe electrostatice	Transfer de sarcină.

9.1.3. Clasificarea inhibitorilor după criteriul electrochimic

Criteriul electrochimic de clasificare a inhibitorilor ia în considerare faptul că cele două reacții conjugate ale procesului de coroziune desfășoară independent pe suprafața metalului, dar sunt legate între ele printr-un riguros bilanț energetic și printr-un potențial comun, potențial mixt de coroziune. Un inhibitor de coroziune poate fi definit ca o substanță chimică, care adăugată mediului ce înconjoară suprafața metalică întârzie sau oprește fie procesul catodic, fie procesul anodic, fie ambele procese reunite.

Din punct de vedere electrochimic inhibitorii se clasifică în inhibitori anodici, catodici și micști.

Inhibitori anodici. Inhibitorii anodici frânează reacția anodică, mărind supratensiunea ei prin deplasarea potențialului staționar de coroziune spre valori mai electropozitive (figura 9.2)

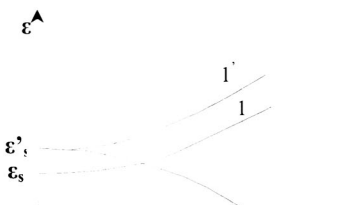


Fig. 9.2 - *Curbele de polarizare în absența și în prezența inhibitorilor anodic: (1) – în absența inhibitorilor; (1') – în prezența inhibitorilor*

În această clasă sunt grupate substanțele care reduc sau opresc coroziunea metalelor și aliajelor prin formarea de filme protectoare pe zonele anodice, încetinind viteza reacției de ionizare. Ei acționează ca pasivatori anodici pentru suprafața metalică. Inhibitorii pasivatori pot fi grupați în pasivatori direcți și indirecți. Inhibitorii *pasivatori direcți* cuprind anioni anorganici cu caracter puternic oxidant, care prin reducere produc valori mari ale curentului pe zonele anodice, valori ce depășesc curentul critic de pasivare și formează pe suprafața metalului un strat de oxid protector.

Anumiți agenți oxidanți, ca de exemplu nitriții, cromații și bicromații alcalini sunt substanțe deosebit de eficace în acțiunea de reducere a agresivității apelor în care conținutul de oxigen este foarte scăzut. Aceștia duc la formarea unei pelicule de oxid pe întreaga suprafață a metalului corodat. Ei se folosesc la cazanele cu abur ($NaNO_2$), în instalațiile de răcire ($K_2Cr_2O_7$), precum și pentru conservarea sculelor.

Inhibitorii anodici pasivatori nu se vor folosi în mediul puternic acid, unde nu numai că nu au proprietăți protectoare, dar chiar acționează ca stimulatori ai procesului de coroziune.

Pasivatorii indirecți sunt substanțe neoxidante, care acționează ca inhibitori numai în prezența oxigenului; aceștia formează cu ionii metalici trecuți în soluție produși secundari de coroziune insolubili, care se depun pe zonele anodice micșorând suprafața metalică activă, reducând astfel viteza de coroziune prin împiedicarea trecerii în continuare a ionilor metalici în soluție. În acest mod acționează

anionii sulfat (SO_4^{2-}) asupra coroziunii plumbului, ionii sulfocian (SCN^-) pentru protejarea cuprului sau ionii fluorură (F^-) pentru micşorarea dizolvării corosive a magneziului. Ei formează compuşi insolubili cu cationii care ies în soluţie şi apar astfel filme pe suprafaţa metalului care opresc sau încetinesc reacţia anodică de emisiune a ionilor şi prin urmare pot fi consideraţi inhibitori anodici.

Inhibitori catodici. Prezenţa inhibitorilor catodici în mediul agresiv produce deplasarea potenţialului staţionar de coroziune spre valori mai electropozitive (figura 9.3).

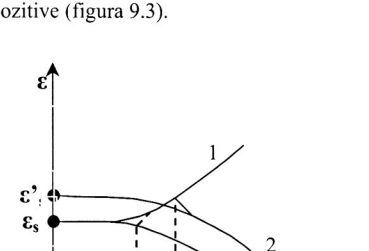


Fig. 9.3 - *Curbele de polarizare în absenţa şi în prezenţa inhibitorilor catod: (2) – în absenţa inhibitorilor; (2') – în prezenţa inhibitorilor*

Inhibitorii catodici frânează coroziunea, fie prin mărirea supratensiunii procesului catodic, cum este cazul sărurilor de arsen ($AsCl_3$) sau bismut ($Bi_2(SO_4)_3$) fie prin consumarea depolarizantului reacţiei catodice, cum acţionează sulfitul de sodiu (Na_2SO_3), fie prin formarea de pelicule protectoare pe zonele catodice ale suprafeţei metalice. Sărurile unor metale grele ca arsenul, bismutul, cadmiul, plumbul, etc. pot inhiba procesul de coroziune a oţelului şi altor metale electronegative, aflate în contact cu medii acide prin formarea de firme metalice.

Un grup de inhibitori catodici sunt polifosfaţii care manifestă o acţiune de inhibare a coroziunii fierului şi oţelului în apă, în special în prezenţa sărurilor de calciu. prin formarea unei pelicule de calciu şi de fier. Printre inhibitorii catodici se pot cita şi sărurile de zinc şi de mangan, care acţionează prin depunerea de pelicule formate din oxidul lor metalic. Caracteristic pentru inhibitorii organici este faptul

că ei sunt deosebit de eficienți în cantități mici.

În figura 9.4 este arătată influența inhibitorilor de coroziune catodici asupra procesului de degajare a hidrogenului prin trasarea curbelor de polarizare a reacțiilor parțiale. Se observă că în prezența inhibitorului polarizarea catodică este mult mai mare și potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai electronegative ε', iar viteza de coroziune a metalului se va reduce mult.

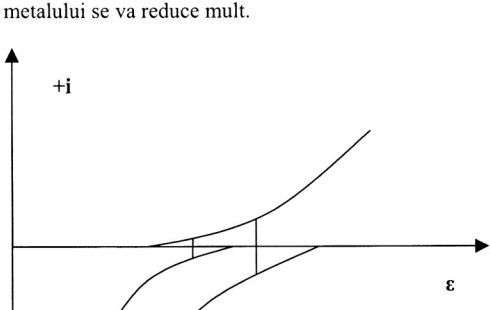


Fig. 9.4 - *Influența inhibitorilor de coroziune catodici asupra procesului de degajare a hidrogenului: (1) – în absența inhibitorilor; (2) – în prezența inhibitorilor*

Inhibitorii micști. Inhibitorii micști acționează atât asupra reacției anodice cât și asupra celei catodice. O astfel de acțiune o prezintă fosfații pentru coroziunea oțelului; ei se manifestă mai întâi ca inhibitori catodici, formând pelicule compacte care acoperă zonele catodice și acestea cuprind întreaga suprafață, izolând-o de mediul agresiv. Putem considera fosfații și polifosfații inhibitori anorganici cu acțiune mixtă pentru coroziunea oțelului în apă. Ei acționează asupra procesului catodic prin frânarea reacției de reducere a oxigenului, cât și asupra procesului anodic, formând un film de fosfat de forma $FePO_4\ 2H_2O$, care împiedică ionizarea metalului.

Sub acțiunea unor inhibitori micști nu se produce o deplasare pronunțată a potențialului mixt de coroziune (figura 9.5), însă viteza procesului este redusă.

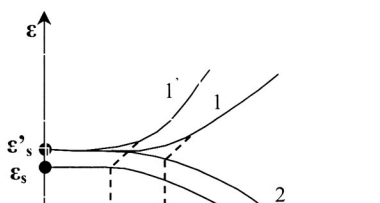


Fig. 9.5 - *Curbele de polarizare în absența și în prezența inhibitorilor micșt: (1,2) – în absența inhibitorilor; (1',2') – în prezența inhibitorilor*

9.2. Factorii care influențează protecția anticorosivă prin inhibitori

Calitatea protecție anticorosive a materialelor metalice este puternic influențată de o serie de factori a căror cunoaștere este absolut obligatorie pentru practică. Influența lor trebuie analizată în cunoștință și interdependență cu mecanismul procesului de inhibare a coroziunii. Pentru majoritatea inhibitorilor de coroziune organici, fenomenul care produce scăderea vitezei procesului de coroziune este adsorbția acestora pe suprafața metalului ce trebuie protejat. Inhibitorii pot forma strat protector sau mai pot contribui tot ca urmare a procesului de adsorbție la reducerea vitezei de dizolvare a filmelor de pasivitate obținute anterior sau printr-un mod de tratare paralel.

Inhibitorii de coroziune fiind substanțe tensioactive pot influența tendința de ionizare a metalului, deci pot schimba sarcina metalului, această schimbare efectuându-se printr-un transfer de electroni. Deci, procesul de adsorbție și cel de desorbție ca fenomen reversibil, în echilibru cu cel de adsorbție sunt însoțite de reacția de transfer de electroni și pot influența atât procesele anodice cât și pe cele catodice. Influența adsorbției inhibitorilor de coroziune asupra reacțiilor electrochimice conjugate trebuie privită în sensul în care o are adsorbția ionilor sau a moleculelor de inhibitor asupra oricărui proces de electrod, deci prin schimbările la nivelul stratului

electrochimic dublu. Această influență se manifestă prin două moduri: schimbarea căderii de potențial în stratul dublu și blocarea suprafeței electrodului metalic.

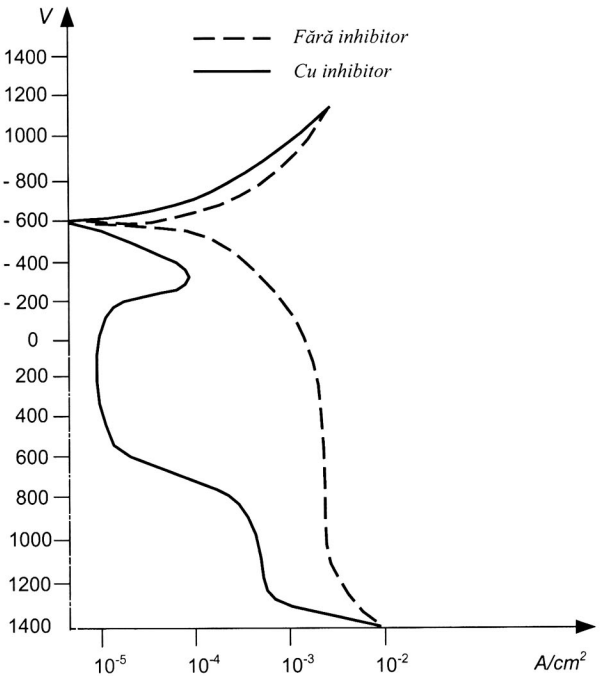


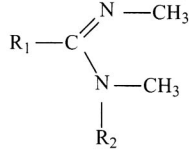
Fig. 9.6 - *Curbele de polarizare ale fierului în soluție Na_2SO_4 0,5 N în absența și în prezența acetatului de laurilamină.*

Urmărind comportarea fierului în soluție 0,5 *N* Na_2SO_4 ce conține 100 ppm H_2S. Radovici și Roman au observat că acetatul de laurilamină determină apariția unei curbe tipice de pasivitate (figura 9.6) ceea ce explică acțiunea de protecție a acestuia prin influența exercitată asupra stării de pasivitate.

În continuare vor fi prezentați factorii care influențează mecanismul protecției anticorosive prin inhibitori.

9.2.1 Configurația sterică a moleculelor inhibitorului

Unul din cei mai importanți factori pentru asigurarea unei protecții bune este configurația sterică a moleculei. S-a observat că derivații de tiouree substituită oferă o protecție anticorosivă mai bună decât tioureea, ceea ce înseamnă că între mărimea moleculei, respectiv gradul de ramificare a ei și acțiunea de inhibitor de coroziune există o proporționalitate. Drimuș și Lupu au sintetizat derivații de imidazolină 1,2 – disubstituită, cu formula generală de mai jos în care radicalul R_2 s-a menținut constant și a fost variat numai R_1, ca fiind un rest de *n*-alchil cu 4 până la 17 atomi de carbon, respectiv un rest de ciclo-alchil cu 11-14 atomi de carbon.



Pentru mediu de HCl și oțel carbon, radicalul *n*-alchil trebuie să aibă minim 8 atomi de carbon pentru a asigura o protecție corespunzătoare. În cazul catenei ciclice protecția este sensibil mai mare decât în cazul derivatului imidazolinic cu același număr de atomi de carbon cu molecula însă cu radicalul R_1 liniar. Aceasta demonstrează că mărimea și volumul moleculelor de inhibitor au rol determinat asupra capacității sale de protecție.

Aceeași autori au demonstrat că în cazul aminelor alifatice cu structură liniară neramificată protecția cea mai mare o prezintă amina cu 11 atomi de carbon în moleculă, pentru sistemul oțel-HCl. Aceasta înseamnă că aminele inferioare, prin mărimea moleculelor lor nu asigură un strat de protecție corespunzător, iar cele superioare nu asigură condiția de solubilitate impusă de necesitatea de a fi un bun inhibitor.

O importanță deosebită o are și modul cum este amplasat atomul activ din molecula acestuia, respectiv distanța dintre atomii activi în cazul existenței mai multor funcții ancoră.

Privind corelația dintre efectul inhibitorilor de coroziune și structura lor, Nathan a ajuns la concluzia că factorii determinanți

sunt: mărimea moleculelor organice, aromaticitatea, respectiv prezența dublelor legături conjugate în structura chimică, lungimea și structura lanțului de carbon, tăria legăturii dintre inhibitor și metal, tipul și numărul atomilor ori grupelor cu care se leagă inhibitorul pe suprafața metalului ce au legături π sau σ, adică a funcțiilor ancoră, ușurința cu care se formează filmul la compactitatea necesară protecției.

Atunci când se analizează proprietățile de inhibitor, una din ele este și solubilitatea lui în mediul agresiv, proprietate ce determină și valori mici ale concentrațiilor la care acesta asigură o protecție corespunzătoare. Inhibitorul de coroziune trebuie să aibă o structură chimică și o configurație sterică care să-i asigure această capacitate de a fi solubil sau dispersabil în mediul de coroziune. Modul în care se formează filmul protector cu inhibitori organici, viteza de formare și proprietățile acestuia, compactitate, impenetrabilitate, rezistență depinde de structura chimică a inhibitorului de coroziune organic, aceasta deoarece în afara interacțiunii metal-inhibitor mai au loc și interacțiuni între grupele polare ale lui, care generează asociații moleculare de tip micelii sau după unii autori hemicelii.

În ultimii ani s-au făcut progrese privind stabilirea unor relații între structura chimică a inhibitorilor de coroziune organici, atât sub raportul unei grupe funcționale cât și al catenei hidrocarbonate și efectul lor de protecție, corelat cu precizarea mecanismului de inhibare. În ceea ce privește influența funcției ancoră au precizat următoarele:

- În seria alcoolilor Balezin stabilește că cea mai mare eficiență o prezintă alcoolii cu formula generală 1 alchinol-3 și unii derivați ai acestora. În cazul izomerilor alcoolilor cei primari și secundari manifestă o protecție mai bună decât cei terțiari.
- În cazul aldehidelor și cetonelor, acțiunea inhibitorului de coroziune este un fenomen complex și este considerat că este dependentă de reactivitatea substanței.
- Indiferent de natura grupei funcționale, compușii organici alifatici sunt superiori din punct de vedere al capacității de protecție anticorosivă, compușilor organici aromatici. Radicalii alchil influențează prin efectele lor respingătoare de electroni, funcția ancoră, mărindu-i astfel bazicitatea, respectiv densitatea de electroni la atomul activ din grupa funcțională. Acest efect determină creșterea capacității inhibitorului de coroziune de a ceda electroni suprafeței metalului, el

transformându-se într-un cation. În acest mod moleculele de inhibitor sunt legate (adsorbite) de suprafața metalului conferindu-i acestuia protecția necesară contra atacului moleculelor mediului agresiv. Această comportare este evidentă în cazul aminelor alifatice respectiv aromatice.

- Deci, teoretic aminele alifatice secundare, datorită bazicității lor mai mari decât a celor primare, determinată de acțiunea respingătoare de electroni a grupelor alchil, ar trebui să prezinte un efect de inhibitor mărit. Dar datorită solubilității respectiv dispersabilității mai scăzute a aminelor secundare decât cele primare, pentru medii apoase sunt recomandate a fi folosite ultimele. Aminele aromatice au un efect de inhibitor de coroziune mai slab decât cele alifatice cu aceeași masă moleculară.

S-a demonstrat și confirmat faptul că eficiența alcoolilor este mai mică decât a aminelor, ordinea fiind corespunzătoare scăderii electronegativității heteroatomului din compoziția inhibitorului astfel încât corespunde seriei $E_{Cl} > E_{OH} > E_{NH}$. Scăderea electronegativității heteroatomului determină o scădere corespunzătoare a forței de legătură a electronilor astfel încât în cazul alcoolilor se constată totuși un efect de inhibitor de coroziune datorat structurii sale electronice.

Acizii mono și dicarboxilici ai dodecanului nu au efect de inhibitor de coroziune, aceasta datorându-se structurii proprii ionului carboxil. În cazul aminelor derivate de dodecan, Drimuș și Lupu au constatat că dodecilamina este un inhibitor de coroziune mai bun decât didodecilamina respectiv tridodecilamina. Analizându-se această comportare a dodecilaminei se constantă o concordanță între activitatea de protecție anticorosivă și bazicitatea lor și structura lor (dimensiune, forma moleculelor).

Se poate spune că inversarea efectului inhibitor al aminei secundare se datorește unor efecte sterice care apar în cazul didodecilaminei; aceste efecte se manifestă și în cazul aminei terțiare astfel încât eficiența acesteia este mai scăzută decât a aminei primare deci, teoretic bazicitatea ei este mai mare.

Împiedicările sterice fac să scadă legătura dintre moleculele inhibitorului și suprafața metalului, deși volumul mărit ar trebui teoretic să influențeze pozitiv eficiența, astfel încât filmul format să nu posede calitățile de compactitate și impenetrabilitate necesare unei bune protecții anticorosive.

9.2.2 Influența structurii și stării de preoxidare a suprafeței metalice asupra protecției anticorosive

În alegerea și aplicarea metodelor de prevenire a coroziunii cu ajutorul inhibitorilor de coroziune o importanță deosebită o are stabilirea materialului de construcție a utilajelor, a instalațiilor, etc. La selecționarea materialului pentru construirea unui aparat sau a unei piese trebuie să se ia în considerare ansamblul factorilor de ordin tehnic și economic: proprietățile chimice, mecanice și termice ale materialului, durata de funcționare a instalației, cheltuielile de întreținere, prețul de cost și alți indicatori economici de mare importanță. Alegerea judicioasă a materialului care să reziste în condițiile practice date, găsirea de materiale noi mai rezistente și mai ieftine constituie una din posibilitățile de rezolvare a prevenirii și combaterii coroziunii. În general, inhibitorii pentru medii acide sunt folosiți pentru tratarea oțelurilor cu conținut ridicat de carbon, deoarece vitezele de coroziune cresc odată cu creșterea conținutului de carbon. Această creștere se datorează probabil prezenței pilelor galvanice locale, care devin mai numeroase odată cu trecerea fazei omogene a metalului (fier) la starea polifazică a oțelului prin adăugarea carbonului.

La aceasta trebuie să se țină cont și de tratamentele termice suferite de oțel și deci de influențele acestora asupra structurii cristaline, omogenității respectiv eterogenității ei. De aceea protecția prin inhibitori organici sau anorganici adecvați este dificil de realizat pentru oțelurile cu conținut ridicat de carbon. Acesta este cazul fontei care este greu de protejat cu ajutorul inhibitorilor.

9.2.3 Natura chimică și pH-ul mediului corosiv

În industrie se folosesc toate tipurile de acizi comerciali, organici sau anorganici. Cei mai folosiți acizi și care ridică cele mai grele probleme de protecție anticorosivă sunt: HCl, H_2SO_4, HNO_3, HF, acid citric, hidroxiacetic, formic, acetic, sulfamic sau amestecuri ale acestora. Acești acizi reacționează specific, de aceea și tipurile de inhibitori necesari trebuie să fie adecvate lor. Astfel, pentru:

Acid clorhidric se folosesc compuși cu azot, alchil și alilamine, saturate și nesaturate, compuși ciclici cu azot. Pentru a îmbunătăți performanțele compușilor cu azot se adaugă diferite substanțe cum ar fi: alcooli acetilenici, mai ales propargil alcool. Câțiva tiocompuși sunt valoroși, cum ar fi: tioureele, mercaptanii. Tioureele au importanță și pentru alți acizi.

Acid sulfuric, cel mai utilizat acid comercial în lume: se folosesc aminele împreună cu alte tipuri de compuşi cu azot, tiocompuşii care sunt cei mai eficienţi şi deci necesari, ca de exemplu tioureele, sulfoxizii, tiocianurile.

Acidul azotic: acţiunea lui este foarte puternică şi deci inhibarea coroziunii este dificil de realizat. S-a constat că pentru temperaturi normale ale mediului, o adăugare de până la 10% HNO_3 în H_2SO_4 60-75% are drept consecinţă o scădere semnificativă a coroziunii acestuia.

Acidul fluorhidric impune folosirea aceloraşi tipuri de inhibitori ca pentru acid clorhidric.

Acidul sulfamic este într-o oarecare măsură similar cu H_2SO_4 şi implică folosirea aceluiaşi tip de inhibitor. De asemenea, valoarea pH-ului soluţiei are o mare importanţă. Putilova şi colaboratorii studiind acţiunea protectoare a ionilor benzoat în diferite soluţii au arătat că aceşti ioni protejează complet fierul la pH>5,5. Probele care se găseau în soluţia cu pH < 5,5 în timpul încercărilor s-au acoperit cu un strat gros de rugină. La adăugarea ionilor de Fe^{3+} în soluţia de benzoat al cărei pH > 5,5 s-a format un precipitat amorf, galben portocaliu. În soluţia de benzoat la pH < 5,5 nu se formează un precipitat cu Fe^{3+}.

Deci acţiunea protectoare a ionilor de benzoat la pH > 5,5 este condiţionată de formarea pe metal a unei pelicule superficiale de complex insolubil care împiedică trecerea ionilor de metal în soluţie.

9.2.4 Influenţa conţinutului în oxigen a mediului corosiv

Într-un mediu cu aciditate mare, oxigenul îndeplineşte întotdeauna rolul de depolarizant al hidrogenului şi deci va fi un activator. În mediul slab acid, neutru sau alcalin el contribuie la formarea unui strat de hidroxid sau de oxid insolubil putând îndeplini un rol de protector. În realitate, în absenţa totală a oxigenului, practic nu există coroziune. În prezenţa unei cantităţi insuficiente de oxigen, pelicula de hidroxid format devine poroasă şi coroziunea se poate desfăşura în continuare. În prezenţa unei cantităţi suficiente de oxigen, cel puţin pentru unele metale se obţin pelicule protectoare neporoase.

9.2.5 Influența raportului suprafața metalului/volumul soluției de inhibat

Atât volumul mediului de inhibat cât și suprafața metalului de protejat trebuie să aibă o valoare finită. Nu se poate inhiba aerul atmosferic sau oceanele, însă chiar pentru valori finite, raportul suprafața metalului – volumul soluției cu inhibitor trebuie să fie cunoscut. În absența inhibitorilor pentru același volum de soluție o suprafață mică se va coroda mai puternic decât una mare. În prezenta inhibitorului o suprafață mică va fi mai bine pasivată.

9.2.6. Influența concentrației inhibitorului asupra calității protecției

Odată cu creșterea concentrației inhibitorului în soluție, gradul de inhibare și gradul de acoperire a suprafeței metalului cu moleculele de inhibitor cresc, între ele existând o proporționalitate.

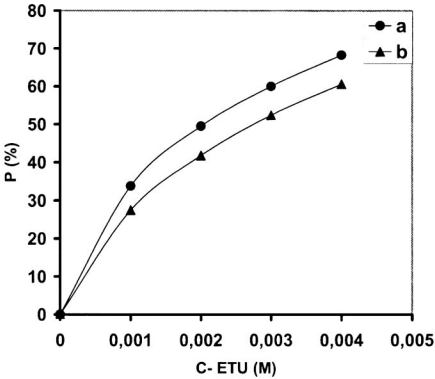


Fig. 9.7 - *Variația eficienței inhibării exprimată în procente (P) cu concentrația de etilen-tiouree (ETU) pentru oțelul-carbon corodat într-o soluție de NH_4Cl 10^{-1} M la temperatura: (a) 25°C; (b) 50°C*

Curbele grad de inhibare – concentrații și grad de acoperire – concentrații se prezintă sub formă de izotermă de adsorbție iar comportarea moleculelor de inhibitor în funcție de concentrație este

un parametru foarte important al procesului de protecție prin inhibitori (figura 9.7).

Interpretarea informațiilor despre tipul adsorbției inhibitorilor organici se poate face utilizând izotermele de adsorbție.

Izoterma Langmuir

Se consideră densitatea de curent de coroziune în prezența inhibitorului i_{cor} egală cu densitatea de curent de coroziune în absența inhibitorului i'_{cor} multiplicată cu fracția de suprafață neacoperită (1 - θ), unde θ reprezintă gradul de acoperire:

$$i_{cor} = i'_{cor}(1-\theta) \qquad (9.1)$$

Eficiența de inhibare exprimată în procente (P) se determină prin măsurători de polarizație în conformitate cu următoarea relație:

$$P = \frac{i'_{cor} - i_{cor}}{i'_{cor}} \cdot 100 \qquad (9.2)$$

Din relația (9.1) se deduce următoarea expresie pentru θ:

$$\theta = \frac{i'_{cor} - i_{cor}}{i'_{cor}} \qquad (9.3)$$

Din relațiile (9.2) și (9.3) se observă că gradul de acoperire θ=P/100.

În cazul izotermei Langmuir, fracția de acoperire este dată de relația :

$$\theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \qquad (9.4)$$

unde: K este constanta de echilibru a procesului de adsorbție - desorbție c = concentrația inhibitorului.

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + K \cdot c} \qquad (9.5)$$

Prin împărțirea relației 9.4 la relația 9.5 rezultă :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot c \qquad (9.6)$$

Reprezentând grafic $\theta/1-\theta = f(c)$ se va obține o dreaptă, a cărei pantă reprezintă K.Energia liberă standard de adsorbție (ΔG^0_{ads}) se calculează cu formula:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^o_{ads}}{RT}\right) \qquad (9.7)$$

În figura 9.8 se reprezintă o parte din izoterma de adsorbție a N-ciclohexil-benzotiazol-sulfen amidei (NCBSA) pe oțel-carbon în mediu de NH_4Cl 10^{-1}M, la diferite temperaturi.

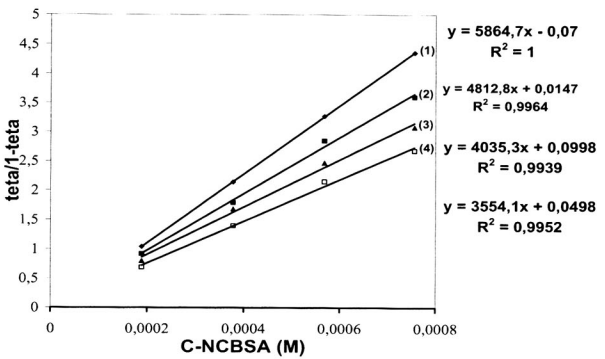


Fig. 9.8 - *Rezultatele unui diagrame Langmuir în cazul inhibării coroziunii oțelului carbon în soluție de NH_4Cl 0,1 M cu NCBSA, la diferite temperaturi: (1) 25^{0}C; (2) 35^{0}C; (3) 45^{0}C; (4) 55^{0}C*

În tabelul 9.1 sunt redate valorile pentru K și ΔG^0_{ads}.

Tabelul 9.1

Parametrii termodinamici pentru adsorbția NCBSA pe suprafața oțelului într-o soluție de NH_4Cl $10^{-1}M$.

Temperatura	25^0C	35^0C	45^0C	55^0C
K (mol^{-1})	5864,7	4812,8	4035,3	3554,1
ΔG_{ads}^0 **(kJ/mol)**	-40,28	-42,1	-43,92	-45,73

Valorile lui ΔG_{ads}^0 sunt negative, ceea ce arată că procesul de adsorbție se produce spontan. Constantele de echilibru de adsorbție variază în aceeași direcție, în sensul că valori mai mari ale lui K implică o adsorbție mai bună, ceea ce conduce la o creștere a eficienței inhibării.

Acest tip de izotermă presupune că moleculele adsorbite ocupă locuri fixe pe suprafață, nu interacționează între ele, iar energia de adsorbție nu depinde de fracția de acoperire.

Izoterma Temkin

Luând în considerare variația entalpiei libere de adsorbție cu fracția de acoperire se obține izoterma Temkin, exprimată prin forma sa aproximativă cu relația următoare:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K \cdot c \qquad (9.8)$$

în care: f este un factor de neomogenitate energetică a suprafeței, numit parametrul Temkin.

Relația de mai sus se poate scrie:

$$\theta = \frac{2{,}303}{f} \cdot \log K + \frac{2{,}303}{f} \cdot \log c \qquad (9.9)$$

Reprezentând grafic θ funcție de *log c* se obțin drepte ale căror pante sunt egale cu 2,303/f, iar intersecția cu ordonata reprezintă $\frac{2.303}{f} \cdot \log K$

Izoterma Frumkin

Izoterma Frumkin ia în considerare și bilanțul energetic al interactiuniilor laterale și ajunge la o expresie a izotermei de adsorbție mai fidelă cu realitatea:

$$K \cdot c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \qquad (9.10)$$

în care "a" este un parametru de interacțiune, deseori dependent de potențial, a cărui valoare pozitivă reflectă atracția laterală, iar cea negativă repulsia laterală. Dacă a=0 sau tinde spre zero se regăsește izoterma Langmuir.

Izoterma Freundlich

Pentru a descrie dependența fracției de acoperire de concentrație speciei adsorbite, se aplică izoterma Freundlich:

$$\log \theta = \log K + m \log c \qquad (9.11)$$

m- parametrul Freundlich

Reprezentând grafic *log* θ în funcție de *log c* se obțin drepte ale căror pante reprezintă parametrul Freundlich "*m*", iar intersecția cu ordonata *log K.*

9.2.7. Influența temperaturii mediului agresiv

Inhibarea soluțiilor agresive este mai dificilă la temperaturi mai ridicate deoarece viteza de reacție chimică dintre metal și mediul agresiv crește în sisteme închise, scade adsorbția inhibitorilor pe suprafața metalică și crește viteza procesului de desorbție a acestora deja adsorbiți. Există o serie de inhibitori de exemplu formaldehida, alcoolul propargilic, care la temperaturi mai ridicate se volatilizează din băile în care se folosesc, ca urmare le scade concentrația și respectiv eficiența.

Mărirea temperaturii sistemului metal-acid-inhibitor poate determina mai multe efecte: creșterea vitezei de coroziune a metalului, scăderea suprafeței de metal protejat anterior, rearanjarea moleculelor de inhibitor sau transformarea lor. Riga și Hurd au făcut o evaluare a vitezei de coroziune, considerând-o ca fiind dată de suma a două viteze, conform formulei:

$$\frac{-d(Fe)}{dt} = k_1(1-\theta) + k_2\theta \qquad (9.12)$$

unde:

- θ este fracția suprafeței acoperite de inhibitorul adsorbit;
- k_1 constanta de viteză pentru procesul neinhibat;
- k_2 constanta vitezei pentru coroziunea suprafeței complet adsorbite.

Practic se determină atât eficiența inhibitorului la diferite temperaturi cât și concentrația necesară pentru sistemul dat (figura 9.9).

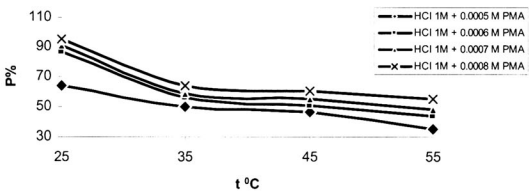


Fig. 9.9 - *Efectul temperaturii asupra eficienței inhibării oțelului carbon în mediu de HCl 1M utilizând polimolibdat de amoniu (PMA)*

9.2.6. Influența timpului de expunere în mediul corosiv inhibat

Într-un sistem metal-mediu-inhibitor durata de staționare poate avea numeroase efecte funcție de natura sistemului implicat. Se pot lua în considerare următoare două situații:

- dacă nu se adaugă sau nu se îndepărtează compuși din sistem (gaz, metal, acid, inhibitor sau produși de coroziune). Acesta este cazul sistemelor închise în care se înregistrează următoarele transformări: metalul este dizolvat și trece în mediul corosiv sub formă de sare; consumarea mediului corosiv; consumarea crustelor de pe metal și trecerea lor în baie; transformarea inhibitorului sau scoaterea lui din soluție; transformarea suprafeței metalului.

- dacă în timpul procesului unul din componenții sistemului sunt adăugați sau îndepărtați. Acesta este cazul în care au loc procesele: metalul se dizolvă și trece în baie; componenții crustei trec și ei în baie; acidul trebuie completat din nou; descompunerea inhibitorului; adăugarea de inhibitor în funcție de nevoie pentru a menține constantă protecția.

Timpul de expunere a metalului variază din punct de vedere al influenței sale pentru cele două situații. De asemenea, timpul de asigurare a inhibării coroziunii diferă de la inhibitor la inhibitor și funcție de condițiile sistemului.

9.2.9 Influența vitezei de deplasare a mediului

Viteza de deplasare a mediului sau chiar a piesei metalice în mediu are o mare influență asupra vitezei de coroziune în sensul micșorării ei. După Evans, aceasta se explică prin pătrunderea uniformă a oxigenului pe toate porțiunile suprafeței piesei de oțel, ceea ce permite formarea unei pelicule protectoare uniforme de oxid. Însă Beck și Hessert au remarcat în cazul amestecării soluțiilor corosive o micșorare a acțiunii protectoare a inhibitorilor coloidali. Cauza acțiunii protectoare a inhibitorilor este coagularea inhibitorului sub acțiunea cantității mari de ioni de fier în apropierea suprafeței de despărțire a fazelor metal-soluție acidă. Pornind de la această premisă ei au explicat scăderea acțiunii de protecție a inhibitorilor în cazul amestecării soluției prin îndepărtarea coagulantului de pe suprafața metalului cu ajutorul curentului de acid.

Alți cercetători au studiat influența vitezei de rotire a unor probe metalice de formă cilindrică asupra vitezei de dizolvare. La început, accelerarea rotirii probelor duce la micșorarea coroziunii până la un minim, iar apoi are loc creșterea vitezei de coroziune a oțelului. Acest lucru este valabil pentru procesele de coroziune în soluția de H_2SO_4 de concentrații mai mici de 5*N*.

În cazul inhibitorilor de coroziune de tip pasivant, deoarece procesul decurge prin depolarizare cu oxigen, viteza coroziunii este sub controlul difuziei agentului oxidant pentru reacția parțială de reducere. La viteze mari de curgere difuzia se face rapid și la potențial de coroziune curentul de difuziune este de aceeași mărime cu valoarea curentului de reducere a agentului oxidant. La viteze foarte mari de curgere apare însă pericolul distrugerii filmului protector realizat de inhibitorul pasivant, de către curentul puternic de lichid.

9.2.10 Influența substanțelor cu efect sinergetic

S-a constatat că dacă se utilizează amestecuri de două sau mai multe substanțe care separat au o acțiune medie efectul lor global este net superior. Acest efect a fost denumit *sinergism*, și uneori are un rol foarte important.

Valoarea eficienței protecției nu reprezintă o simplă sumă a efectelor parțiale ale componentelor sistemului sinergetic, ci o rezultantă neproporțională a efectelor individuale. Această constatare s-a făcut la produsele tehnice de sinteză care au prezentat acțiune inhibitoare mai mare decât a substanțelor active, dar în stare pură. Aceasta a determinat să se tragă concluzia că substanțele secundare rezultate din sinteza inhibitorului urmărit au acțiune sinergetică. Așa se explică faptul că inhibitorii de coroziune folosiți sunt practic substanțe tehnice nu cu grad de puritate avansat. De fapt, la aceasta concurează și avantajul prețului de cost mai scăzut al substanțelor tehnice, față de al celor pure.

9.3 Mecanismul de acțiune a inhibitorilor de coroziune

În mecanismul de acțiune a inhibitorilor sunt implicate două categorii de procese:

- formarea unui film de oxid sau a unei pelicule constituite din produși insolubili ai interacțiunii metal-inhibitor, care reprezintă o barieră ce previne reacția ulterioară a suprafeței metalice cu mediul agresiv;
- adsorbția inhibitorului pe metal, urmată de schimbarea naturii suprafeței metalice, astfel încât reactivitatea metalului este redusă în mod apreciabil.

Inhibitorii cei mai eficienți se pare că utilizează ambele posibilități de acțiune.

9.3.1 Inhibitori pasivatori

Dintre inhibitorii anorganici cei mai importanți din punct de vedere practic sunt cei care formează pelicule de pasivare.

Inhibitorii pasivatori direcți sunt substanțe cu caracter puternic oxidant, depolarizatori catodici puternici, care prin reducerea lor determină stabilirea unor valori mari ale densității de curent pe zonele anodice, valori ce depășesc mărimea curentului critic de pasivare.

Acest fapt determină trecerea metalului în stare pasivă, însoțită de scăderea considerabilă a densității curentului de dizolvare. Criteriile care se cer unui bun pasivant sunt legate de valoarea potențialului reversibil de oxido-reducere, creat în sistem datorită prezenței inhibitorilor anorganici cu caracter oxidant, în mediul în care este în contact metalul și de poziția relativă a curbei catodice de reducere a oxidantului față de curba anodică de polarizare a metalului.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un compus anorganic pentru a fi un bun inhibitor pasivant sunt următoarele:

- potențialul reversibil al sistemului redox să fie mai mare decât potențialul de pasivare al metalului în mediul corosiv dat:

$$\varepsilon_{redox} > \varepsilon_p$$

- curentul total al reacției catodice de reducere a oxidantului să fie mai mare decât curentul critic de pasivare a metalului, în condițiile respective:

$$|i_{red}| > i_p$$

În acest caz potențialul se deplasează rapid spre valori mai electropozitive, curentul de dizolvare scade brusc la valori foarte mici și starea de pasivitate se instalează pe suprafața metalului.

Cromații (CrO_4^{2-}), bicromații ($Cr_2O_7^{2-}$), azotiții (NO_2^-), osmiații (OsO_4^{2-}), sunt compuși anorganici cu caracter oxidant, care acționează ca pasivatori în absența oxigenului. Conform uneia din ipoteze cromații acționează ca *depolarizanți oxidanți*, care permit formarea NaOH ca produs catodic, în prezența căruia ionii metalici trecuți în soluție precipită pe zonele anodice de mică intensitate. Totodată acțiunea depolarizantă a cromaților implică și precipitarea oxidului cromic hidrat.

Alte ipoteze (H. H Uhlig) admit că *adsorbția inhibitorului* pe suprafața metalică este responsabilă de reducerea vitezei de coroziune; cromații sunt adsorbiți în partea ireversibil pe suprafața metalului, formând un strat izolator. Pasivitatea maximă se realizează la formarea unui strat monoatomic de ioni cromați adsorbiți. În acest fel se explică de ce prezența oxigenului nu este necesară pentru a se realiza filmul pasiv, precum și faptul că o adsorbție suplimentară are un efect nesemnificativ asupra procesului de inhibare.

Alți cercetători reunesc cele două mecanisme arătând că într-o primă etapă ar avea loc *adsorbția ionilor cromați* pe suprafața metalică, urmată de *oxidarea metalului* prin reducerea ionilor cromați. Ei au plecat de la constatarea că mecanismul de inhibare al cromaților posedă un caracter dublu, constând în primul rând într-o

pasivare spontană a suprafeței metalice, urmată de formarea lentă a unui strat protector exterior prin depunerea oxidului feric și a oxidului cromic hidrat, care consolidează stratul pasivator inițial.

Au fost emise ipoteze în care se susține că procesele s-ar desfășura exact invers modului prezentat anterior, adică întâi ar avea loc *oxidarea* și apoi aceasta ar fi urmată de *adsorbție*. Se presupune că suprafața metalică pasivizată constă dintr-un strat de oxid, pe care se află un strat monoatomic echivalent de anioni de un tip specific, adsorbiți ireversibili.

M. Stern încearcă să abordeze într-un mod diferit studiul mecanismului de acțiune al inhibitorilor pasivatori. Pasivarea nu este rezultatul formării unui film de oxid sau a unei pelicule de adsorbție ci producerii de către inhibitorul pasivator a *unui curent cu acțiune locală*, capabil să polarizeze metalul astfel încât potențialul mixt de coroziune să se deplaseze până în regiunea pasivă . Factorii care determină ca un compus chimic să producă pasivarea metalului sunt:

- mărimea potențialului reversibil al sistemului redox, creat de oxidant;
- parametrii electrochimici ai reducerii inhibitorului pe suprafața metalică (curent de schimb, curent limită de difuzie);
- mărimea curentului critic de pasivare și valoarea potențialului de pasivare pe care le are metalul în mediul considerat.

G. H. Cartledge caută să stabilească influența oxidanților asupra reacției parțiale catodice a procesului de coroziune. El consideră că reducerea cromatului este prea lentă pentru a fi considerată ca singura reacție catodică, care se desfășoară la pasivarea fierului. El admite o *cooperare între procesul catodic de reducere a cromaților și cel de influențare a trecerii metalului în stare pasivă de către anionii nereduși*. Starea pasivă dobândită de suprafață ar fi stabilizată de către anionii nereduși legați în mod reversibil la pelicula de produși.

E. L. Ghali și B. Girard pun în evidență caracterul anodic și caracterul catodic al inhibării coroziunii metalelor de către cromați în mediul acid. Influența reacțiilor parțiale deprinde de concentrația ionilor H^+ prezenți în soluție și de cantitatea de cromat adăugată.

Supratensiunea reacției catodice suferă o reducere rapidă cu atât mai însemnată cu cât cantitatea de inhibitor este mai mare. Aceasta se produce pe seama reacției următoare (pentru bicromat):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e \rightarrow Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad (IX.1)$$

Deoarece această reacție se desfășoară la valori mai electropozitive ale potențialului (+1,34 V), apar mărimi ridicate ale curentului de schimb catodic, potențialul se deplasează spre valori mai electropozitive și reacția anodică nu mai constă în dizolvarea ionilor metalici ci se desfășoară următorul proces:

$$3\ H_2O \rightarrow 6\ H^+ + O \cdot O_2(ads) + 6e \qquad (IX.2)$$

Polarizarea catodică este redusă în favoarea polarizației anodice, deci cromatul acționează ca inhibitor anodic.

Mecanismul procesului de inhibare pe care îl prezintă $NaNO_2$ pentru fier în mediul acid a fost analizat, luând în considerare ideea adsorbției anionului NO_2^-. Creșterea potențialului mixt de coroziune a fierului la adăugarea $NaNO_2$ în soluție este o consecință directă a acțiunii oxidante a inhibitorului, care transformă ionii feroși în stadiul de $Fe(OH)_3$ sau Fe_2O_3.

Într-un domeniu de pH acid, Pourbaix propune ca reacție de reducere:

$$NO_2^- + 8H^+ + 6e \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O \qquad (IX.3)$$

Reacția anodică este cea de ionizare a fierului:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2^e \qquad (IX.4)$$

Ținând cont de echilibrul de disociere a apei, reacția de mai sus este urmată de hidroliza ionilor feroși trecuți în soluție:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (IX.5)$$

Dacă se consideră că NO_2^- se adsoarbe pe ariile anodice neaerate, putem combina reacția lor de reducere cu procesul de formare a stratului protector de Fe_3O_4 - γFe_2O_3 pe suprafața metalului în absența aerului:

$$NO_2^- + 6Fe(OH)_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + NH_4^+ + 4\ OH^- + 2H_2O \qquad (IX.6)$$

Formarea γ- magnetitei are și ea o desfășurare similară, descrisă de ecuația generală:

$$NO_2^- + 6Fe(OH)_2 \rightarrow 3\gamma Fe_2O_3 + NH_4^+ + 3H_2O + 2OH^- \quad (IX.7)$$

După mecanismul prezentat se poate deduce că anionul NO_2^- poate fi privit ca fiind responsabil de polarizarea sistemului de coroziune, până la nivelul parametrilor de pasivare.

Se propune şi un mecanism prin care anionii azotit pot fi regeneraţi:

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow NO_2^- + 8H^+ + 6e \quad (IX.8)$$

Protecţia conferită metalelor de către azotiţi este legată de compoziţia mediului corosiv, aceşti ioni fiind mai sensibili la anumiţi anioni ca sulfat, clorură, decât cromaţii. Alte substanţe anorganice ca molibdaţii (MoO_4^{2-}), wolframaţii (WO_4^{2-}) au o putere oxidantă mai slabă şi acţionează ca pasivatori numai în prezenţa oxigenului, deci printr-o depolarizare mixtă oxidant-oxigen. Ei sunt indicaţi ca principali înlocuitori ai cromaţilor pentru combaterea coroziunii oţelului, aluminiului, cuprului, cadmiului în circuitele de apă, deoarece sunt netoxici. Prezintă avantajul că acţiunea lor nu este influenţată de către anionii sulfat (SO_4^{2-}) sau carbonat acid (HCO_3^-) pentru concentraţii mari de molibdat, dar eficienţa lor scade la valori mult prea mici în prezenţa ionilor Cl^-.

Un număr de compuşi organici pot fi consideraţi *pasivatori indirecţi*. Ei nu au caracter oxidant dar reacţionând în prezenta oxigenului cu ionii metalici trecuţi în soluţie dau pelicule protectoare aderente. Există şi anioni specifici pentru un metal dat, care pot reacţiona cu cationii proveniţi din ionizarea metalului, dând compuşi insolubili şi astfel să formeze filme protectoare. Odată ce se atinge o anumită grosime a filmului, acesta opreşte sau încetineşte reacţia anodică de emisie a ionilor. În acest fel acţionează ionii sulfat pentru plumb, ionii sulfocian (SCN^-) pentru cupru sau ionii fluorură (F^-) pentru magneziu. În afară de compuşii citaţi mai sus se utilizează un număr mare de substanţe: hidroxidul de sodiu (NaOH), carbonatul de sodiu (Na_2CO_3), fosfatul disodic (Na_2HPO_4), silicatul de sodiu (Na_2SiO_3), boraţii (Na_3BO_3). Ei formează un produs de coroziune, aderent şi impermeabil, care se depune mai întâi pe zonele catodice şi apoi pe întreaga suprafaţă.

Silicatul şi fosfatul de sodiu sunt substanţe tampon, care introduc ionii OH^- în mediu şi permit astfel formarea hidroxizilor insolubili pe suprafaţa metalului (oţel); aceşti hidroxizi în lipsa unei

cantități suficiente de oxigen se transformă în oxid metalic (oxid feric). În afară de natura lor alcalină aceste săruri au acțiune protectoare propriu-zisă, dând pelicule prin interacțiunea lor cu ionii metalici, rezultați din procesul anodic. În unele cazuri inhibitorii pot cataliza formarea unui film de produși de coroziune suficient de dens și aderent pentru a preveni atacul ulterior al mediului corosiv asupra metalului. Atunci când în mediul corosiv se adaugă molibdat de litiu ($LiMoO_4$) ca inhibitor, filmul superficial este dens și aderent și după formarea lui scade efectiv viteza de coroziune. Prin analize s-a constat că filmul conține cantități mici de molibde. Rolul molibdatului este acela de a nuclea formarea filmului de cristale în mai multe locuri decât în defectele de suprafață. Acest fapt conduce la formarea unui film rezistent și protector.

În cazul inhibitorilor anodici există totdeauna pericolul măririi vitezei de coroziune pe anumite zone ale suprafeței metalice care nu au fost acoperite cu strat protector. Un exemplu tipic este acela al folosirii cromaților și a bicromaților alcalini în soluții care conțin ionii Cl^-; prezența unei cantități insuficiente de inhibitor dă naștere la coroziune în pitting.

Inhibitorii anodici nu vor fi folosiți în mediul puternic acid unde nu numai că nu au proprietăți protectoare, dar chiar acționează ca stimulatori ai procesului de coroziune.

9.3.2 Inhibitori catodici

Micșorează viteza procesului de coroziune prin frânarea diferitelor etape ale reacției catodice: împiedică difuzia și descărcarea oxigenului dizolvat, atunci când coroziunea decurge prin depolarizare cu oxigen sau formează pelicule protectoare pe zonele catodice, micșorându-le suprafața activă. Inhibitorii catodici sunt nepericuloși indiferent de concentrația în care se folosesc.

Există o grupă de substanțe anorganice reducătoare care nu acționează direct asupra zonelor catodice însă au o influență indirectă asupra procesului de coroziune. De exemplu, sulfitul de sodiu nu este un inhibitor, însă combinându-se cu urmele de oxigen dizolvate în apă îl împiedică să se ionizeze. Reacția de consumare a depolarizantului catodic decurge astfel:

$$SO_3^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \qquad \text{(IX.9)}$$

Reacția catodică de reducere a hidrogenului este inhibată de combinații ale arsenului, bismutului, plumbului etc. elemente care au

potențiale mai electropozitive decât metalul ce trebuie protejat. Acești compuși se reduc și are loc depunerea metalului pe zonele catodice.

Filmele metalice formate dau supratensiune mare pentru reacția de descărcare catodică a ionilor de hidrogen și în final se produce frânarea întregului proces de coroziune. Arsenul introdus în medii acide sub formă de As_2O_3 în concentrație 0,2 – 0,3 mol/l este un inhibitor eficace, acționând în special asupra etapei de combinare a atomilor de hidrogen în moleculă. Un inconvenient al acestei grupe de inhibitori este acela că urmează procesul de difuzie a atomilor de hidrogen producând fisurarea metalului.

Fosfații și polifosfații protejează oțelul, aluminiul, cuprul în contact cu apa; în prezența compușilor de calciu ei dau săruri greu solubile:

$$2HPO_4^{2-} + 2OH^- + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O \qquad (IX.10)$$

Ei se folosesc cu succes în apele dure. Utilizarea lor este limitată din cauza a două inconveniente: hidrolizează și nu mai sunt activi în medii acide.

Polifosfații de sodiu $(NaPO_3)_n$ acționează ca acceleratori ai procesului de coroziune a fierului în absența oxigenului, datorită proprietăților lor complexante.

Acțiunea inhibitoare a unor substanțe cum sunt bicarbonatul de calciu ($Ca(HCO_3)_2$), sulfatul de zinc ($ZnSO_4$), clorura de zinc ($ZnCl_2$) este atribuită unei reacții catodice; prin reducerea depolarizantului catodic – oxigen sau ioni de hidrogen – se produce alcalinizarea soluției din imediata vecinătate a zonelor catodice, fapt care favorizează precipitarea carbonatului de calciu ($CaCO_3$) sau a hidroxidului de zinc ($Zn(OH)_2$). Depozitele formate frânează mai întâi reacția catodică și apoi protejează întreaga suprafață metalică împotriva coroziunii. Alți inhibitori catodici sunt sărurile de zinc și de magneziu care protejează metalul prin formarea mai întâi a unor filme de hidroxid insolubil care trec în pelicule protectoare de oxizi metalici. Aceste substanțe au însă o acțiune limitată.

Inhibitorii catodici reduc totdeauna viteza procesului de coroziune indiferent de concentrația în care se găsesc în mediul corosiv, deci sunt nepericuloși. Eficacitatea lor este mai scăzută în special în medii neutre, iar în soluții bazice au o acțiune de inhibare foarte slabă, deoarece ei nu înlătură coroziunea ci numai micșorează efectele ei. Acești inhibitori prezintă grad mare de inhibare în medii acide în special în cazul coroziunii prin depolarizare cu hidrogen.

9.3.3 Inhibitori de adsorbție

Sunt substanțe care se pot adsorbi selectiv fie pe zonele anodice (inhibitori anodici) fie pe zonele catodice (inhibitori catodici), fie pe întreaga suprafață formând filme de pasivare și împiedicând în acest mod dizolvarea metalului și difuzia depolarizantului în zonele catodice. Dintre inhibitorii de natură anorganică acționează în acest mod ionii halogenură și oxidul de carbon pentru coroziunea în medii acide a fierului.

Anionii adsorbiți specific deplasează potențialul spre domeniul valorilor mai electronegative, inhibând reacția de ionizare.

În cazul prezenței CO în medii acide s-a tras concluzia că acțiunea sa trebuie atribuită formării unei legături de adsorbție la suprafața metalelor tranzitive (fier, cobalt) cu un nivel incomplet de electroni *d.* aceste elemente pot forma ușor legături de adsorbție cu molecule, care posedă caracteristici adecvate ale învelișului electronic.

La această legătură CO participă cu perechile de electroni, care formează legătura π (figura 9.10)

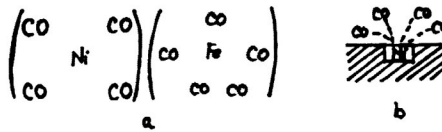


Fig. 9.10 – *Mecanismul de inhibare a coroziunii acide a nichelului și fierului de către CO*
a – formarea complexului metal – CO
b – complexul deformat de interfață

Urmează o acoperire a suprafeței cu molecule de CO, datorită cărui fapt dizolvarea metalului sau aliajului în formă ionică este evitată sau cel puțin redusă. Acțiunea CO se manifestă numai în domeniul activ. Lipsa unei inhibări în domeniul pasiv și transpasiv precizează faptul că adsorbția CO are loc numai pe suprafețele metalice descoperite și nu după acoperirea metalului cu un strat pasiv de oxid. Reducerea acțiunii protectoare odată cu creșterea temperaturii trebuie atribuită unei slăbiri a legăturii de adsorbție, precum și unei acoperiri incomplete a metalului la temperaturi mai mari, cu moleculele de CO, fapt care poate duce la un atac izolat.

Mecanismul unanim de acțiune a inhibitorilor de coroziune organici este adsorbția lor ca atare sau modificați din punct de vedere chimic pe suprafața materialului metalic.

Prima teorie referitoare la mecanismul protecției anticorosive ca urmare a adsorbției inhibitorului pe suprafața metalică a fost emisă de Sieventz și Lueq, care au studiat acțiunea protectoare a substanțelor organice în H_2SO_4 și HCl. Acțiunea protectoare a inhibitorului au exprimat-o printr-o ecuație:

$$z = a \cdot c^b \qquad (9.13)$$

unde:

z – este acțiunea de protecție a inhibitorului, egală cu $\frac{k_{g0} - k_g}{k_{g0}}$;

k_{g0} - viteza de coroziune în absența inhibitorului;

k_g– viteza de coroziune în prezența inhibitorului;

c – concentrația inhibitorului;

a, b – constante empirice care depind de natura inhibitorului.

Cum la aplicarea unei protecții anticorosive prin folosirea unui inhibitor un factor determinant este relația natura metalului-compoziția mediului corosiv, s-a arătat că adsorbția moleculelor de inhibitor este maximă în apropierea potențialului de sarcină nulă. Noțiunea de potențial de sarcină nulă al metalului presupune că adsorbția ionilor depinde de mărimea și semnul sarcinii suprafeței la limita metal-soluție. Dacă suprafața metalului se încarcă negativ în timpul coroziunii, cea mai probabilă este adsorbția cationilor și dacă se încarcă pozitiv, se adsorb anionii. Semnul sarcinii suprafeței se poate stabili comparând potențialul mediului în condițiile date de coroziune ε și în absența sarcinii ε_0. Au fost puse în evidență acțiuni de protecție a amidonului, gelatinei care formează un strat de adsorbție continuu, pe suprafața metalului, format datorită valențelor parțial nesaturate din structura lor chimică. Acest fenomen prezentat de substanțele cu proprietăți coloidale se datorează adsorbției pe părțile anodice superficiale ale metalului care se corodează, împiedicând astfel trecerea ionilor de metal în soluție.

Mai toți autorii sunt de acord că inhibarea dată de produsele cationice se realizează datorită adsorbției lor, prin formarea unui film monomolecular ce face ca suprafața metalului să devină hidrofobă și prin aceasta protejează metalul.

Datorită fenomenului de adsorbție, la stabilirea vitezei de coroziune trebuie să se țină seama obligatoriu de determinările de

adsorbție, ca: măsurarea gradului de acoperire a suprafeței cu inhibitor, stabilirea izotermelor de adsorbție precum și influența variației diferenței de potențial metal-soluție asupra adsorbției și desorbției.

Adsorbția inhibitorilor constituie un caz particular al adsorbției la electrod. În general, se admite că adsorbția are loc în același mod la interfața mercur-soluție-metal solid.

Aceasta permite obținerea de date asupra folosirii unor inhibitori – zone de adsorbție în funcție de potențial – și chiar eficiența de inhibare prin studiul adsorbției pe mercur sau pe alte metale. Antropov indică următoarea relație pentru determinarea eficienței unui inhibitor prin schimbarea tensiunii superficiale a mercurului datorită adsorbției:

$$P = \rho \cdot \Delta\beta \qquad (9.14)$$

unde: P – eficiența inhibitorului;
ρ – o constantă dependentă de tipul compusului;
$\Delta\beta$ – schimbarea tensiunii superficiale;

Inhibitorii de coroziune cei mai eficienți și deci cei mai folosiți indiferent de clasa din care fac parte sunt substanțe superficiale active sau tenside. Ei au proprietatea de a se acumula la suprafața de separație dintre faze determinând micșorarea structurii superficiale ale acestora. Acest efect se datorează structurii chimice asimetrice a tensidelor, moleculele fiind formate din cele două părți, una polară, care este de fapt funcția ancoră, și una nepolară. Acest fenomen are loc și la interfața lichid-aer și la cea solid-lichid, micșorând întotdeauna tensiunea superficială sau interfacială ale acestora.

Acest fenomen are loc la o anumită concentrație. Concentrația la care nu mai are loc scăderea tensiunii superficială se numește concentrație critică micelară notată cu *CCM* sau cu C_k, așa cum se poate vedea și din figura 9.11.

Orientarea moleculelor tensidelor la suprafața materialelor solide (metale, aliaje, etc.) se face ca urmare a fenomenului de adsorbție și se datorează polarității lor.

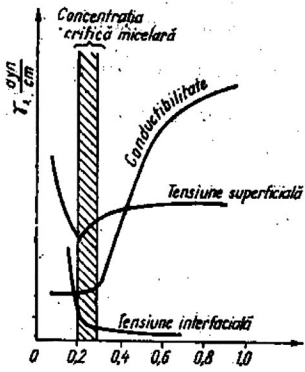


Fig. 9.11 - *Variația tensiunii superficiale cu concentrația tensidelor*

Activitatea de suprafață a fost definită de Rehbinder prin relația următoare:

$$G_0 = -\left(\frac{\delta_0}{\delta_c}\right)_{c\to 0} = RT\left(\frac{\gamma}{c}\right)_{c\to 0} \qquad (9.15)$$

unde: δ – tensiune superficială;
c – concentrația;
γ - adsorbția, moli/cm^2;
R – constanta gazelor perfecte;
T – temperatura absolută.

Proprietățile grupelor funcționale care acționează asupra capacității de adsorbție sunt:

- energiile de adsorbție-desorbție la interfețe ale valorii *BHL* (balanța hidrofil-lipofil);
- creșterile determinate de Davis pentru o moleculă:

$$BHL = \sum n_H + \sum n_L + 7 \qquad (9.16)$$

unde: n_H – sunt incremenți de hidrofilie;
n_L – incremenți de lipofile, afectați de valori negative;

parametrul (Hansch) definit prin relația:

$$\pi_x = \log p_x - \log p_H \qquad (9.17)$$

unde:

p_H – coeficientul de distribuție octanol - apă a unui compus de referință;

p_X – coeficientul de distribuție a unui derivat;

π este proporțional cu energia de transfer a unei funcții X de la o fază la alta

Tensiunea superficială critică permite caracterizarea tensivelor din punct de vedere al proprietăților de suprafață și este în legătură directă cu constituția chimică a grupelor funcționale.

Analogia între fenomenele de adsorbție și asociația moleculară în soluție apare în relația care dă valoarea *CCM* în funcție de numărul grupărilor CH_2 în catena hidrocarbonată.

Relațiile examinate până în prezent reprezintă un comportament "ideal" în sens fizico-chimic, dar practic comportă o serie de abateri ca urmare a diferitelor cauze:

Schimbările de stare. La o temperatură dată izotermele de compresie a straturilor moleculare de amfilie (cu grupe hidrofile și hidrofobe în structură) insolubile se găsesc brusc deformate pentru anumiți termeni dintr-o serie omoloagă din cauza variațiilor discontinue a proprietăților fizice.

Interacțiuni. Pot fi inter sau intra moleculare. Interacțiunile intramoleculare între grupări funcționale vecine au un rol determinant asupra *CCM* și pot fi de natură ionică sau neionică. Formarea legăturilor de hidrogen poate provoca o așa-zisă neutralizare a grupărilor solubilizante vecine. Interacțiunile între dipolii vecini permit explicarea anumitor excepții a activității de suprafață. Grupările – OCH_2CH_2 – contribuie la micșorarea *CCM.*

În ceea ce privește *chemosorbția*, se susține că legăturile care se produc sunt legături de cedare între moleculele organice și metal care se formează prin încorporarea unei perechi de electroni ai inhibitorului la metal. Legăturile produse prin chemosorbție se pot forma și acolo unde metalul cedează și substanța adsorbită primește electroni. Acest mecanism explică inhibarea provocată de diverșii ioni metalici, este însă îndoielnic faptul că o asemenea chemosorbție se produce în cazul inhibitorilor organici. Chemosorbția poate provoca inhibarea coroziunii atât prin scăderea tendinței de dizolvarea a metalului la anod, cât și prin creșterea supratensiunii de descărcare a hidrogenului.

Ambele fenomene necesită o chemosorbție a inhibitorului, deoarece adsorbția fizică necesită energii care nu sunt de ordinul de mărime potrivit pentru asemenea efecte. Deci, legăturile de adsorbție pot fi de natură fizică (de tipul forțelor Van der Waals) sau de natură chimică (un sinergism între legătura covalentă și electrovalentă). La adsorbția chimică ia parte atât natura chimică a metalului cât și tipul de inhibitor (adsorbat) și constituția sa. Adsorbția chimică implică redistribuirea electronilor de valență, de aceea trebuie să se învingă o anumită barieră de potențial care se opune acestor modificări. Învingerea barierei necesită o anumită energie numită energie de activare. Cu cât energia de activare este mai mare, cu atât procesul de adsorbție are loc mai încet. La adsorbția fizică nu este necesară o energie de activare considerabilă, iar echilibrul se stabilește ușor la temperaturi joase.

Inhibitorii care formează cu suprafața metalului legături de chemosorbție sunt cei mai indicați în tratamentul împotriva coroziunii. Mecanismele de adsorbție chimică a inhibitorilor sunt de două feluri:

- mecanisme mobile de adsorbție;
- mecanisme stabile de adsorbție.

Mecanismele mobile de adsorbție se caracterizează printr-un singur centru de inhibiție, prin legătură simplă între atomul activ și restul moleculei, care se rotește liber. Tipurile importante ale acestei grupe sunt:

- adsorbție de tip „pâlnie";
- adsorbție de tip „umbrelă";
- adsorbție de tip „ciupercă";
- adsorbție în catene verticale.

În figura 9.12 sunt prezentate principalele tipuri de adsorbție chimică mobilă.

Mecanismele stabile de adsorbție se caracterizează prin două sau mai mulți centrii de inhibiție sau dublă legătură între atomul activ și restul moleculei, fără ca acesta din urmă să posede acea rotație liberă întâlnite la tipurile mobile de adsorbții.

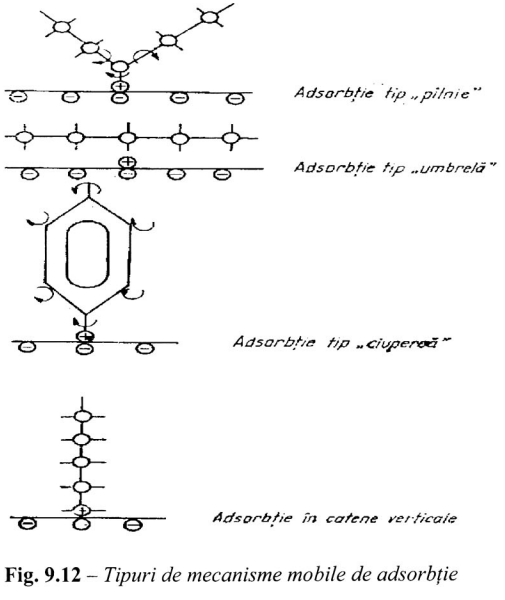


Fig. 9.12 – *Tipuri de mecanisme mobile de adsorbție*

Reprezentanții cei mai importanți ai acestei grupe sunt (figura 9.13):

- adsorbția de tip „fluture";
- adsorbția de tip „π";
- adsorbția de tip „punte";
- adsorbția de tip „pană";
- adsorbția de tip „nor";
- adsorbție în catene orizontale.

În imediata apropiere a suprafeței metalului are loc inhibiția propriu-zisă, care în condiții normale se încheie în cel mult două secunde. Toate reacțiile ulterioare de desprindere a ionilor metalici sunt aduse aproape la zero datorită procesului de acoperire care decurge rapid. O serie de inhibitori organici prezintă un mecanism mai complicat de acțiune, adsorbția fiind urmată de formarea unor compleçşi superficiali sau de transformări chimice cu formare de inhibitori secundari.

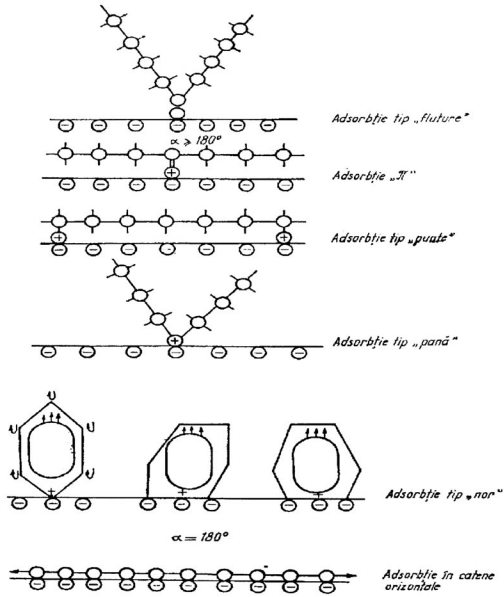


Fig. 9.13 – *Tipuri de mecanisme stabile de adsorbție*

La o viteză mică de transfer a ionilor metalici, respectiv la o densitate reală de curent mică, la suprafața electrozilor este posibil ca molecula inhibitorului să aibă o viteză de deplasare superioară celei de deplasare a ionilor metalici și să găsească zone liniștite chiar pe suprafețele cele mai active ale cristalelor, pe care să se adsoarbă.

Din punct de vedere al tipurilor de adsorbție mobilă dată de inhibitorii de coroziune se apreciază că:

- moleculele alifatice care conțin centrul activ legat de centrul de simetrie al ansamblului molecular formează adsorbție de tip „pâlnie" sau „umbrelă";
- combinațiile alchil-aromatici, aromatici, ciclici cu sau fără catene laterale formează filme de adsorbție de tip „ciupercă";

- moleculele alifatice al cărui centru de inhibiție are o poziție finală formează filme de adsorbție de tip „catene verticale";
- combinațiile alifatice cu o singură dublă legătură între restul moleculei și centrul de inhibiție formează filme de adsorbție de tip „fluture" sau de tip „π";
- compușii alifatici cu mai mult de un centru de inhibiție, cei cu mai mult de doi centri formează film de adsorbție de tip „piepten", iar cei cu numai doi centri de inhibiție formează film de tip „punte";
- combinațiile ce conțin atomul activ în catena alifatică formează film de adsorbție de tip „pană";
- combinațiile aromatice și ciclice formează filme de adsorbție de tip „nori";
- combinațiile ce conțin centrii de inhibiție incluși în catenă formează filme de adsorbție de tip „catene orizontale".

Inhibitorii stabili sunt eficienți atât la temperaturi joase cât și temperaturi ridicate; datorită timpului de adsorbție sunt necesare concentrații de inhibitor relativ mai ridicate, pentru a se atinge o valoare corespunzătoare a protecției. O aplicație teoretică a mecanismului de protecție anticorosivă prin inhibitori de coroziune a fost dată de Akstinat, ce a luat în considerare multitudinea factorilor ce participă la proces. El consideră că următoarele trei procese sunt hotărâtoare pentru fenomenul de inhibiție prin inhibitori de coroziune:

a. *Sistemul inhibitor-acid.*

Inhibitorul aflat în stare dizolvată sau coloidală reacționează în momentul adăugării, integral sau numai parțial, cu ionii H^+ al acidului și formează în mod spontan un ion încărcat pozitiv care în soluția acidă este stabil. Această încărcare pozitivă poate fi însoțită sau cauzată de:

- polimerizare (exemplu aldehidele);
- formare de punți de hidrogen (de exemplu acizii grași, numai forma nedisociată are acțiune de inhibiție).
- transpoziție (de exemplu dibenzilsulfoxid);
- formare de radicali.

Inhibitorul propriu-zis se modifică din punct de vedere chimic în prezența unor concentrații mari de ioni de hidrogen și prezintă atunci și numai atunci proprietățile sale caracteristice pentru acțiunea de inhibiție.

b. *Sistemul metal-acid.*

La imersia unui metal într-un mediu acid apare o diferență de potențial între metal și soluție. În cazul metalelor nenobile acest salt de potențial are ca urmare faptul că tensiunea electrolitică a soluției predomină asupra acelei concentrații ionice care s-ar stabili în condiții normale. Echilibrul este deplasat mult către zona tensiunii soluției.

Metalul imers se încarcă negativ consecutiv acestei încărcări, ionii metalici încărcați pozitiv care trec în soluție se îndepărtează prea puțin de suprafață și, conform legilor electrostatice, formează un strat dublu electric; acest strat constituie cauza pentru saltul de potențial metal-soluție acidă.

c. *Sistemul metal-inhibitor.*

- datorită tensiunii înalte a soluției, ionii metalici ies din structura de rețea; metalul se încarcă negativ; se formează un strat electric dublu de gradul I;
- difuziunea ionilor H^+ dintr-o regiune cu o concentrație mai mare de ioni H^+ (soluția) către o regiune cu o concentrație mai scăzută de ioni H^+ (suprafața metalului și metalul); concomitent deplasarea stratului electric dublu dintr-o regiune cu o concentrație mai mare de ioni metalici (metal și suprafața metalului) către o regiune mai săracă în ioni metalici (soluția acidă);
- neutralizarea sarcinilor negative de la suprafața metalului, formarea de hidrogen atomic, deplasarea mai departe a stratului de ioni metalici în direcția soluției (concentrație mai scăzută);
- formarea de hidrogen biatomic, care părăsește sistemul în stare gazoasă; deplasarea mai departe a stratului de ioni metalici în direcția soluției; formarea unui strat dublu electric de gradul II.

În imediata apropiere a suprafeței metalului are loc inhibiția propriu-zisă, care în condiții normale se încheie în cel mult două secunde. Toate reacțiile ulterioare de desprindere a ionilor metalici sunt aduse aproape la zero datorită procesului de acoperire care decurge rapid. Combinațiile metalice (de exemplu oxizi, carbonați, etc.) sunt însă lipsite de protecție și deci atacate de acid, întrucât ionul metalic există ca ion pozitiv, iar electronii liberi au reacționat între

timp cu alți parteneri de reacție; aici nu se poate forma un strat electric dublu. Aceste combinații ale metalului nu au nici o influență asupra moleculei de inhibitor, ele vor fi atacate de soluția acidă atâta vreme cât acidul va ajunge la metalul de bază și inhibiția va deveni eficientă.

9.4 Metode de testare a coroziunii și a eficienței inhibitorilor anticorosivi

Investigațiile sistematice efectuate în domeniul coroziunii în absența și în prezența inhibitorilor urmăresc trei obiective: să determine vitezele de coroziune, să aprecieze efectele inhibării și să determine cauzele și mecanismele prin care se realizează coroziunea și inhibarea.

Un studiu complet, care să fie satisfăcător pentru înțelegerea mecanismului complicat al coroziunii și inhibării trebuie să folosească tehnici de lucru multiple.

Determinarea eficienței inhibitorilor se efectuează în scopul stabilirii datelor economice și a tehnologiei de introducere, a domeniului de temperatură în care acționează, a eventualelor efecte sinergice sau antagonice. Testele cu inhibitori măsoară schimbările produse în sistemul de coroziune, schimbări care reflectă scăderea vitezei procesului. Elementul comun al acestor determinări îl constituie compararea rezultatelor privind viteza de coroziune în mediul agresiv în absența și în prezența inhibitorilor introduși în diferite concentrații și la diferite condiții de lucru (temperatură, pH).

Metodele de deducere a vitezelor de coroziune și a eficienței inhibitorilor de coroziune trebuie utilizate cu mult discernământ. Adesea, diferite metode nu dau rezultate comparabile și concludente.

În cadrul testelor de laborator epruvetele din metale și aliaje se corodează în medii care produc artificial condițiile concrete în care materialele metalice vor fi exploatate. Mărimea, forma și greutatea epruvetelor folosite în încercări este influențată de scopul determinării. Alegerea dimensiunilor probelor se face astfel încât să se obțină un raport convenabil între suprafață și greutate, pentru a se realiza o precizie cât mai bună. Folosirea probelor de dimensiuni reduse necesită aparatură mai puțin voluminoasă, un consum redus de materiale și permite o menținere mai comodă a condițiilor de lucru. La stabilirea raportului optim între suprafața probei și volumul soluției corozive se va ține seama de mărimea probei, de viteza de coroziune a metalului și de durata expunerii.

În general se recomandă 20-200 mL pentru 1 cm^2 suprafață metalică. În timpul testelor este important să se mențină la valori constante parametrii referitori la compoziție, concentrație și temperatura soluției.

Aprecierea vitezelor de coroziune în prezența și în absența inhibitorilor se va face prin intermediul mai multor metode alese, ținând seama de condițiile în care vor fi utilizate materialele metalice în practică.

9.4.1 Metoda gravimetrică

Este o metodă clasică de estimare a coroziunii foarte mult utilizată; chiar atunci când se folosesc tehnici mai perfecționate de lucru, rezultatele obținute se verifică prin metoda gravimetrică. Toate determinările se fac la temperatură constantă.

Viteza de coroziune se exprimă prin pierderea de greutate pe unitatea de suprafața și unitatea de timp. Variația de masă este condiționată de compoziție, natura mediului și de temperatura de lucru. Ea este numită și indice gravimetric de coroziune (k_g) și se exprimă prin relația:

$$k_g = \frac{\Delta G_0}{S \cdot t} \quad (g/m^2 \cdot h) \qquad (9.18)$$

Indicele de penetrație *(i_p)* este o altă cale de exprimare a vitezei de coroziune; el indică timpul cât pot fi folosite utilajele, piesele sau conductele în industria chimică. Valoarea lui i_p, exprimată în mm/an, este dată de relația:

$$i_p = \frac{24 \cdot 365 \cdot k_g}{1000 \cdot \rho} \quad (mm/an) \qquad (9.19)$$

unde: ρ = densitatea materialului; (g/cm^3)

Prin aceeași metodă se urmărește și stabilirea concentrației optime de inhibitor în mediul coroziv pentru a obține un maximum de eficacitate. Suprafața eșantioanelor se prelucrează mecanic, se degresează cu solvenți organici și se usucă cu aer cald. Apoi, epruvetele se cântăresc și se introduc în mediul agresiv în absența și în prezența inhibitorilor. Îndepărtarea produșilor de coroziune se face prin periere, iar pentru curățire avansată se recurge la agenți de decapare, care dizolvă selectiv produșii de coroziune fără a ataca

metalul, neafectând astfel precizia determinărilor. Probele astfel curățate se recântăresc. Eficiența inhibitorului se exprimă prin intermediul pierderii în greutate a eşantioanelor care se corodează în absența și în prezența inhibitorului și se calculează cu ajutorul relației:

$$P = \frac{k_{g0} - k_g}{k_{g0}} \cdot 100 \quad (\%) \qquad (9.20)$$

unde: k_{g0} și k_{g0} reprezintă pierderea în greutate a probei în absența inhibitorului, respectiv în prezența inhibitorului

În determinări se urmărește și efectul timpului, deoarece activitatea inhibitorului scade în timp. Acesta este eficient o perioadă limitată. De aceea, se va stabili durata optimă de acțiune a inhibitorului trasând curba eficiență/timp.

9.4.2 Determinări volumetrice

În cazul coroziunii metalelor în mediul acid neoxidat, eficiența inhibitorului poate fi evaluată rapid prin măsurarea volumului de hidrogen degajat. Se pot construi curbe viteză de coroziune/timp pentru o singură probă, în timpul determinărilor, fără a scoate proba din mediul coroziv, la diferite perioade de timp. Eficiența inhibitorilor se calculează cu formula:

$$P = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100\,(\%) \qquad (9.21)$$

unde: V_0 și V reprezintă volumele de hidrogen degajat în timpul atacului coroziv, pe o anumită durată în absența și respectiv în prezența inhibitorului.

Pentru determinarea vitezei de coroziune se folosește instalația prezentată în figura de mai jos.

Aceasta constă dintr-o biuretă de sticlă (B) prevăzută cu o pâlnie pentru captarea gazelor.

Epruveta de metal se introduce inițial în vas (P), după care se așează biureta cu pâlnie. La capătul de sus al biuretei se fixează un furtun de cauciuc (F) de la o trompă de vid (D).

Se dă drumul încet la robinetul biuretei (A) și se toarnă toată cantitatea de acid în vas. Acidul se ridică în biuretă și când atinge robinetul, acesta se închide. Notarea volumului de gaz se face după un anumit timp. Cunoscând volumul de gaz degajat se poate calcula viteza de coroziune a fierului.

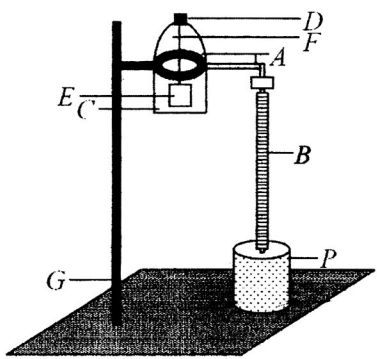


Fig. 9.14 - *Instalație folosită în metoda volumetrică*

Greutatea fierului dizolvat (ΔG) se află pe baza calculelor stoichiometrice, conform ecuației reacției chimice:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \qquad (IX.11)$$

astfel:
1 atom de Fe=55,8 g produce degajarea a 22,4 L (c.n.) H_2
ΔG .....V_0 L H_2

$$\Delta G = \frac{55,8 \cdot V_0}{22,4} \quad \text{(g fier corodat)} \qquad (9.22)$$

V_0 se determină din formula:

$$V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \qquad (9.23)$$

Pentru aceasta se vor citi temperatura şi presiunea la un termometru, respectiv la un anemometru de laborator.

Valoarea eficienței poate fi falsificată datorită degajării unor gaze generate prin reducerea substanțelor organice prezente în soluția corozivă.

O altă sursă de eroare o constituie faptul că o parte din hidrogenul degajat poate fi consumat pentru reducerea inhibitorului.

9.4.3. Metode electrochimice

Metodele electrochimice se utilizează pentru a obține date cantitative asupra vitezei de coroziune, folosind diagramele tensiune-curent, ca mijloc de determinare a curentului de coroziune, implicit a vitezei de coroziune.

Metoda galvanostatică Metoda presupune utilizarea unei surse de curent continuu, numită galvanostat, ce permite impunerea unui impuls de curent și înregistrarea variației în timp a potențialului, obținut ca răspuns în urma aplicării impulsului de curent.

Circuitul electric utilizat pentru metoda galvanostatică cuprinde celula de polarizare formată din electrodul de lucru (EL), electrodul de referință (ER), electrodul auxiliar (EA). Ea se montează în serie cu un generator de impulsuri prin intermediul unor rezistențe ohmice foarte mari. În acest fel tensiunea pe celulă este foarte mică (1-2 mV) în timp ce tensiunea dată de sursă e foarte mare.

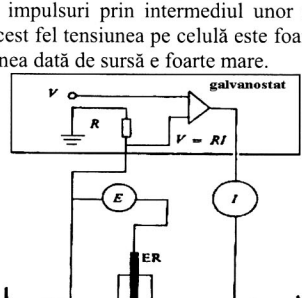


Fig. 9.15 - *Dispozitiv de trasare a curbelor de polarizare galvanostatică*

Tehnica galvanostatică de trasare a curbelor de polarizare constă în trecerea unui curent de valoare cunoscută între electrodul de lucru și electrodul auxiliar, sub controlul unei rezistențe mari.

Potențialul electrodului de lucru se măsoară față de un electrod de referință cu ajutorul unui voltmetru electronic. Pe baza datelor furnizate de curbele de polarizare se definește eficiența inhibitorilor dată de relația:

$$P = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100 \quad (\%) \tag{9.24}$$

unde: i_0 si i reprezintă densitățile curenților de coroziune în absența, respectiv în prezența inhibitorului.

Metoda potențiostatică. Constă în aplicarea unui impuls de potențial electrodului testat și înregistrarea dependenței de timp a densității de curent, care apare în circuit.

Potențiostatul reprezintă o sursă de curent stabilizată cu posibilități multiple. Funcția sa de bază este aceea de a menține la o valoare determinată potențialul de electrod, indiferent de factorii care intervin în sistemul electrochimic.

Din analiza curbelor de polarizare potențiostatică se pot determina: potențialul de coroziune, potențialul critic de pasivare, densitatea curentului critic de pasivare, densitatea curentului de coroziune în stare activă și pasivă și mărimea domeniului de pasivitate.

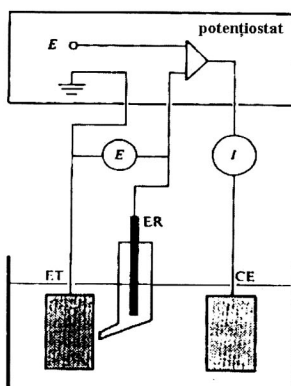


Fig. 9.16 - *Dispozitiv de trasare a curbelor de polarizare potențiostatică*

Voltametria ciclică. Cu ajutorul acestei tehnici se determină mecanismul reacțiilor electrochimice, se identifică speciile chimice din soluție, se face analiza semi-cantitativă a vitezei de reacție, se află potențialele de ***pitting*** și de repasivare pentru oțelurile inoxidabile.

În voltametria liniară deplasarea potențialelor se face într-o singură direcție, până la o valoare aleasă a potențialului E_f, de exemplu la $t=t_1$ conform figurii următoare:

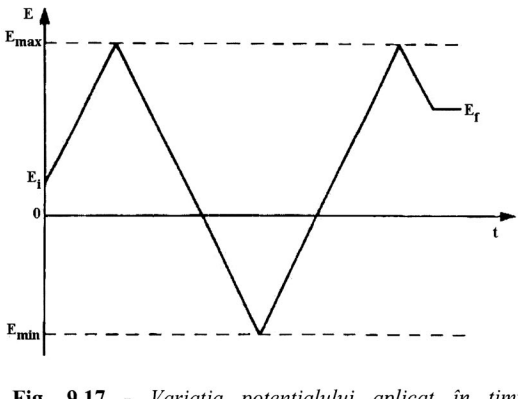


Fig. 9.17 - *Variația potențialului aplicat în timp în voltametria ciclică: E_i-potențial inițial; E_f- potențial final; E_{min}- potențial minim; E_{max}- potențial maxim*

Sensul în care se deplasează potențialul poate să fie pozitiv sau negativ. În voltametria ciclică, la momentul $t=t_1$, când se inversează direcția câmpului, potențialul atinge valoarea E_{min}, după aceea este schimbată din nou, până atinge valoarea E_{max}, etc.

Cei mai importanți parametri sunt: E_i, E_f, E_{min}, E_{max}, viteza deplasării. Voltamograma se caracterizează printr-o buclă numită histereză. În momentul formării histerezei procesul catodic nu mai parcurge același drum ca procesul anodic.

Forma curbei anodice este întotdeauna aceeași, independent de potențialul la care se schimbă sensul deplasării, E_χ, dar valoarea sa poate schimba poziția curbei anodice în raport cu axa curentului. Din acest motiv densitatea maximă a curentului anodic $i_{p,a}$ trebuie măsurată începând de la o linie de bază, după cum se observă în figura următoare.

Pentru reacțiile cvasi-reversibile se consideră că reacțiile de oxidare și cele de reducere au loc în același timp, forma histerezei fiind diferită de cea pentru sistemele reversibile.

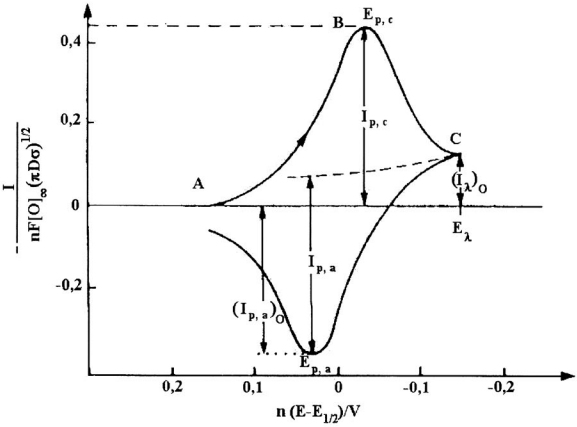


Fig. 9.18 - *Voltamograma ciclică pentru sisteme reversibile*

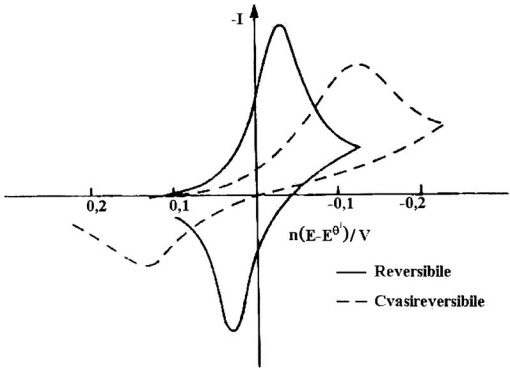


Fig. 9.19 - *Voltamograma ciclică pentru sisteme reversibile şi pentru sisteme cvasi-reversibile*

Voltametria normală în pulsuri Este o tehnică modernă ce are la bază aplicarea în trepte a potenţialului. Se alege o valoare de

bază a potențialului($E_{bază}$), de obicei unde nu se produce nici un proces faradic. Se aplică impulsuri scurte cu o amplitudine crescândă la același interval de timp (2-4 s). Curentul se măsoară după fiecare impuls aplicat.

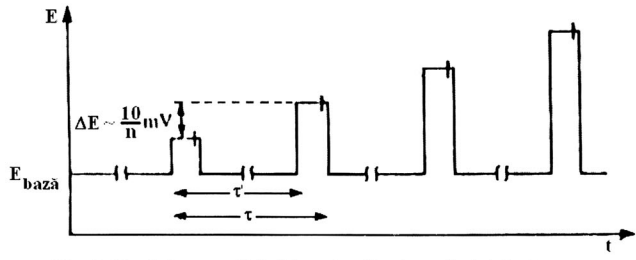


Fig. 9.20 - *Schema aplicării impulsurilor începând de la $E_{bază}$. Curentul este nul la $E_{bază}$. $(\tau-\tau')$=5-100ms*

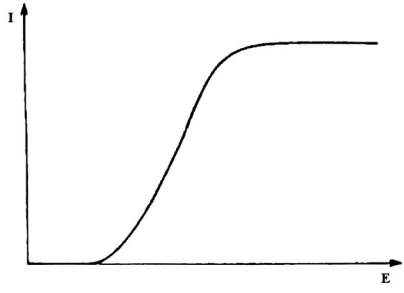


Fig. 9.21 - *NPV-grafic I-E*

Voltametria normală în pulsuri are avantajul că reacțiile faradice au loc în timpul aplicării impulsurilor, ducând la obținerea unor curenți mari datorită consumului redus de specii electroactive În cazul electrozilor solizi problemele suprafețelor blocate de către produșii de reacție sunt reduse prin aplicarea impulsurilor.

Voltametria diferențială în pulsuri Această metodă se deosebește de NPV prin două elemente:

- potențialul de bază nu se mai menține același, crescând între impulsuri;
- curentul este măsurat înainte de aplicarea impulsului și la sfârșitul acestuia, înregistrându-se diferența dintre cei doi curenți.

Dependența E de timp este reprezentată mai jos:

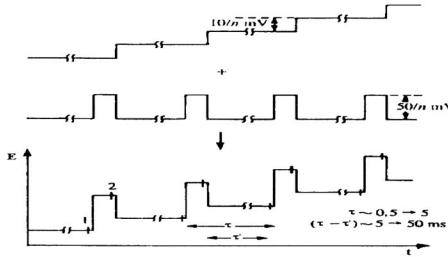


Fig. 9.22 - *DPV –Schema aplicării în trepte a potențialului*

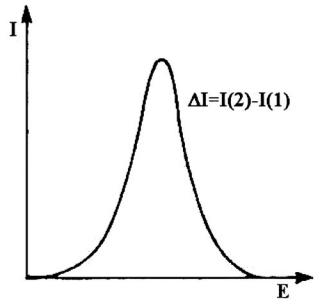


Fig. 9.23 - *DPV- grafic I-E*

Impulsurile sunt impuse cu ajutorul unei rampe de potențial.

Răspunsul este aproximativ la fel cu cel al primei derivate a unui voltamograf convențional, și anume, un pic.

În cazul electrozilor solizi DPV dă rezultate mai bune decât NPV, mai ales când sunt implicați compuși organici.

Măsurători de impedanță. Determinările de spectrometrie de impedanță electrochimică (EIS) cu sisteme electrochimice Zahner Elektrik IM (Germania) vizând comportarea la coroziune a metalelor în diferite medii constau în următoarele: se trasează curbele de impedanța de tip Nyquist (partea imaginară a impedanței funcție de partea reală) și de tip Bode (modulul impedanței și valoarea unghiului de fază , ambele funcție de logaritmul frecvenței).

Cu ajutorul softwrilor specifice se vor modela circuitele electrice echivalente și se determină (prin fitare cu determinările experimentale) valoarea rezistențelor și capacităților din aceste circuite.

În principal, din diametrele semicercurilor Nyquist rezultă rezistențele la polarizare (R_p), din care se evaluează curenții de coroziune. Aceștia se pot compara cu valorile din curbele de polarizare potențiodinamică (potențiostatică).

Din forma curbelor de impedanță se pot deduce caracteristicile principale ale coroziunii (existența ***pitting***, capacitatea stratului dublu, regim de difuzie, adsorbție).

9.5. Domenii de utilizare ale inhibitorilor de coroziune

Folosirea inhibitorilor anticorosivi constituie o metodă comodă și eficace de protecție. Alegerea celui mai adecvat produs pentru un anumit mediu trebuie făcută cu mult discernământ. Inhibitorii de coroziune constituie un mijloc eficient pentru diminuarea vitezei de coroziune, datorită avantajelor pe care le prezintă:

- pot fi utilizați în instalațiile deja aflate în exploatare
- introducerea lor este relativ ușoară
- ei pot ajunge în orice loc de pe suprafața metalică expusă acțiunii corosive, fiind vehiculați de însuși mediul corosiv

Alegerea inhibitorilor este strict dependentă de următorii factori:

- natura metalului
- natura mediului corosiv
- componenții chimici agresivi prezenți în mediu

- valorile parametrilor fizici (temperatură, viteza de deplasare a soluției)

Inhibitorii selecționați trebuie să aibă o structură moleculară, care să permită o adsorbție puternică pe suprafața metalică protejată, astfel încât aceasta să reziste efectului corosiv al lichidelor în mișcare. De asemenea inhibitorii trebuie să fie solubili sau dispersabili în mediul corosiv, încât să poată ajunge la toate punctele suprafeței protejate. Pentru a fi protectori eficienți, inhibitorii trebuie să fie prezenți în mediul corosiv în concentrație suficientă, să nu interacționeze cu electrolitul prin reacții de oxido-reducere sau prin formare de produși de precipitare, modificând în acest mod compoziția sau natura mediului respectiv.

Principalele domenii în care sunt utilizați inhibitorii ca mijloc de combatere a coroziunii sunt:

- procesele tehnologice în care intervin medii acide, bazice sau soluții de săruri
- decaparea suprafețelor metalice
- transportul și depozitarea acizilor minerali
- dezincrustarea instalațiilor (cazane de abur, schimbătoare de căldură)
- circuitele apelor de răcire, circuitele de abur, de termoficare
- exploatarea, depozitarea, transportul și distilarea țițeiului
- în vopsele, lubrifianți, combustibili, bitumuri
- în instalațiile supuse coroziunii bacteriene
- protecția temporară a pieselor și subansamblelor

9.5.1. Inhibitori de coroziune pentru medii acide

În industrie se utilizează în mod frecvent soluțiile acide. De aceea, protecția prin inhibitori de coroziune aflați în contact cu soluții acide se aplică în numeroase procese și operații , anume: procese tehnologice în care intervin acizi, transportul și depozitarea acizilor în vase, vagoane, conducte, pompe etc., decaparea pieselor metalice, curățirea cazanelor de abur pentru îndepărtarea pietrei și a crustei, extracția, transportul, depozitarea și distilarea primară a țițeiului. Unul din mediile cele mai agresive îl constituie soluția apoasă de acid clorhidric. Importanța inhibării în soluție de acid clorhidric este mai mare datorită faptului că fierul și aliajele sale constituie cele mai expuse materiale atât în mediul industrial cât și în alte medii, precum și faptul că aceste materiale metalice sunt mai susceptibile la atac în

domeniul de pH acid decât alcalin. Complexitatea studiilor efectuate constă în abordarea metodelor de testare a compuşilor chimici ca inhibitori în soluţii acide. Un studiu complet, care să fie satisfăcător pentru înţelegerea mecanismului complicat al coroziunii şi inhibării trebuie să utilizeze tehnici multiple de lucru. S-a demonstrat că un număr foarte mare de compuşi organici alifatici şi aromatici, care conţin în molecula lor atomi de azot, oxigen şi sulf pot diminua viteza de coroziune a oţelului-carbon în acid clorhidric. Testarea poli-4 vinilpiridinei (P4VP) ca inhibitor anticorosiv în mediu de acid clorhidric prin măsurători electrochimice şi de impedanţă confirmă o eficienţă a acesteia e aproximativ 97%. Curbele de polarizare anodice şi catodice sunt prezentate în figura 9.24.

Polarizarea anodică deplasează potenţialele în direcţie pozitivă, iar polarizarea catodică deplasează potenţialele în direcţie negativă. Supratensiunile anodice şi catodice cresc. Deplasarea potenţialelor de coroziune spre valori mai mari, o dată cu creşterea concentraţiei de inhibitor este asociată cu scăderea densităţii de curent de coroziune.

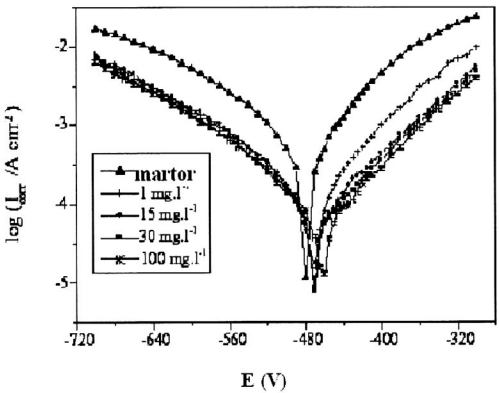


Fig. 9.24 - *Curbele de polarizare ale oţelului carbon în soluţie de HCl 1M în absenţa şi în prezenţa P4VP*

Tabelul 9.2

Parametrii electrochimici ai oţelului carbon corodat cu soluţie de HCl 1M în absenţa şi în prezenţa P4VP la 25 ^0C

C-P4VP (mg/L)	C-KI (%)	E_{cor} / SCE (mV)	i_{cor} mA/cm^2	b_a (mV)	b_c (mV)	P (%)
Martor	-	-482	613	92	131	-
1	-	-472	110	73	110	82
1	0.1	-470	038	76	118	93.8
5	-	-474	100	80	110	83.68
5	0.1	-473	032	73	125	94.78
15	-	-470	070	76	115	88.58
15	0.1	-471	029	82	130	95.27
30	-	-465	065	80	120	89.1
30	0.1	-468	024	80	128	96.08
10	-	-461	048	76	110	92.07
100	0.1	-458	016	70	130	97.39

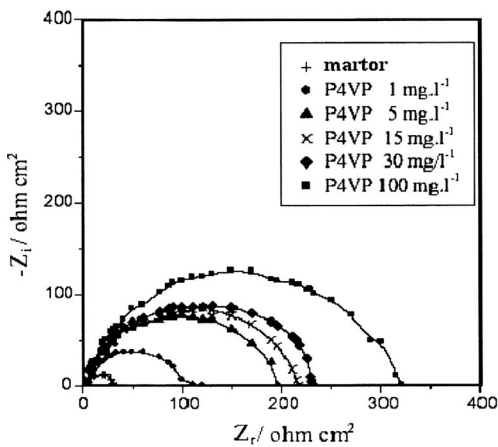


Fig. 9.25 - *Diagrama Nyquist pentru oţel carbon în soluţie de HCl 1M la diferite concentraţii de P4VP*

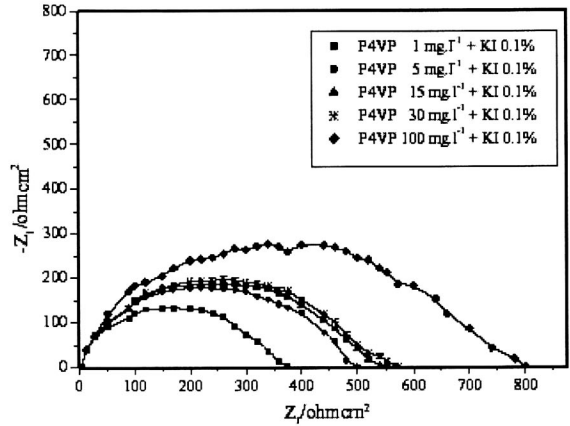


Fig. 9.26 - *Diagrama Nyquist pentru oţel carbon în soluţie de HCl 1M la diferite concentraţii de P4VP în prezenţa KI*

Diagramele obţinute prin măsurători de impedanţă pentru frecvenţe cuprinse între 10 KHz şi 20 mHz în circuit deschis pentru oţelul carbon în soluţie de HCl 1M la diferite concentraţii ale P4VP în absenţa şi în prezenţa KI 0,1% sunt prezentate în figurile 9.25 şi 9.26, iar parametrii electrochimici sunt prezentaţi în tabelul 9.3.

Studiul aldiminelor: N-metiliden-octilamina (MOA), N-etiliden octilamina (EOA), N-propiliden-octilamina (POA) s-a realizat prin metode electrochimice şi gravimetrice. Eficienţa inhibării aldiminelor în funcţie de concentraţia acestora obţinută prin metode gravimetrice şi volumetrice este prezentată în tabelul 9.4

Rezultatele obţinute prin polarizarea potenţiodinamică a oţelului carbon în soluţie de HCl 1M la diferite concentraţii de aldimine la 30°C sunt redate în tabelul 9.5.

Tabelul 9.3

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon în soluție de HCl 1M la diferite concentrații de P4VP în prezența și în absența KI obținuți prin EIS

C -P4VP (mg/L)	C-KI (%)	*Rp* ($\Omega \cdot cm^2$)	P (%)
Martor	-	30	-
1	-	115	73.91
1	0.1	374	91.97
5	-	197	84.77
5	0.1	513	94.15
15	-	220	86.36
15	0.1	523	94.26
30	-	228	86.84
30	0.1	575	94.78
10	-	336	91.07
100	0.1	792	96.21

Tabelul 9.4

Eficiența inhibării aldiminelor în funcție de concentrația acestora

Concentrația inhibitor (%)	Eficiența inhibitorului -P (%)	
	Metoda gravimetrică	***Măsurători volumetrice***
MOA		
0.02	91	90.7
0.03	92.2	91.5
0.04	96.5	95.7
0.05	94.2	93.5
EOA		
0.02	93.5	92.8
0.03	96.6	95.5
0.04	97.2	96.6
0.05	95.5	95
POA		
0.02	94.3	93.6
0.03	96.6	96.1
0.04	98.4	98
0.05	96.2	95.6

Tabelul 9.5

Parametrii electrochimici obținuți prin polarizarea potențiodinamică a oțelului carbon în soluție de HCl 1M la diferite concentrații de aldimine la 30^0 C

Concentrația inhibitor (%)	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm^2)	*Pante Tafel* (mV)		*P* (%)
			b_a	b_c	
Martor	-520	3.4	74	126	-
MOA					
0.02	-516	0.42	76	128	87.65
0.03	-514	0.35	79	131	89.7
0.04	-510	0.24	81	132	92.94
0.05	-508	0.32	83	134	90.59
EOA					
0.02	-516	0.39	70	129	88.53
0.03	-514	0.28	68	134	91.76
0.04	-513	0.18	72	135	94.7
0.05	-510	0.26	75	136	92.35
POA					
0.02	-518	0.32	78	138	90.59
0.03	-513	0.26	79	138	92.35
0.04	-515	0.12	85	139	96.47
0.05	-512	0.23	88	140	93.23

Prin măsurători de impedanță ale oțelului carbon în soluție de HCl 1M inhibat de aldimine s-au obținut diagramele din figura 9.27.

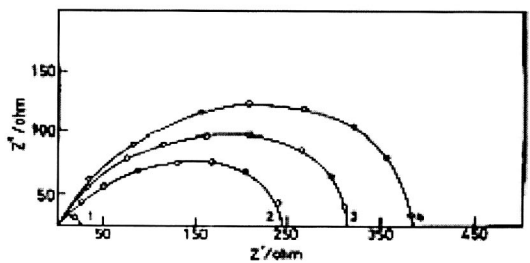


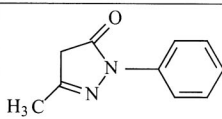
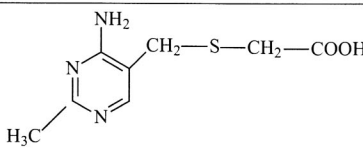
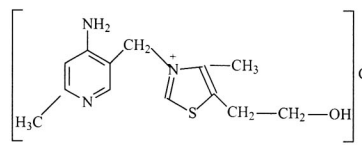
Fig. 9.27 - *Spectrul Nyquist al oțelului carbon în soluție de HCl 1M inhibată de aldimine (1) Martor;(2) 0.04% MOA;(3) 0.04% EOA;(4) 0.04% POA*

Eficiența inhibării aldiminelor utilizând metodele prezentate este aproximativ aceeași, 94%.

Alți inhibitori testați prin metoda gravimetrică sunt redați în tabelul 9.6.

Tabelul 9.6

Inhibitori organici utilizați în mediul acid

Denumirea inhibitorului	**Formula chimică**
1-fenil-3-metilpirazol-5ona (HPMP)	
4-amino-2-metil-5pirimidil-metil-tio acid acetic (AMMPTA)	
clorura 3-[4-amino-2-metil-5-pirimidil-metil]-5-[2-hidroxietil] metil-tiazol (AMMPTC)	

HPMP și derivații săi prezintă un mare interes datorită faptului că se pot folosi ca analgezice, antihistaminice și antifungicide, toxicitatea lor fiind foarte redusă. S-a observat faptul că viteza de coroziune măsurată prin metoda gravimetrică scade odată cu creșterea concentrației de HPMP la diferite temperaturi (figura 9.28).

Eficiența inhibitorului crește odată cu creșterea concentrației acestuia, obținându-se un maxim al inhibării pentru fiecare temperatură la o concentrație de 0.005M HPMP (figura 9.29).

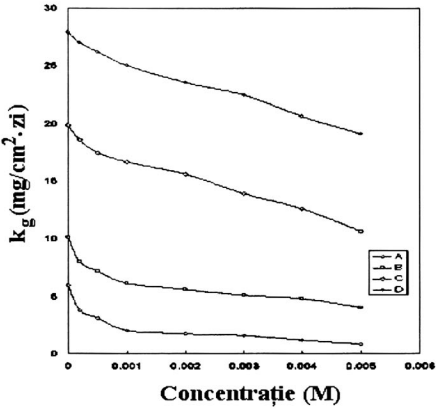


Fig. 9.28 -*Variația vitezei de coroziune a oțelului carbon în HCl 0.5M cu concentrația HPMP la diferite temperaturi; (A) 30^{0}C; (B) 40^{0}C; (C) 50^{0}C; (D) 60^{0}C*

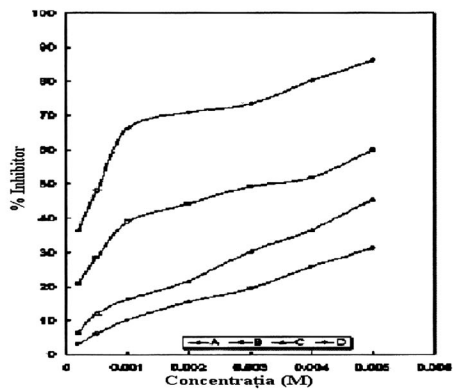


Fig. 9.29 - *Variația eficienței HPMP cu concentrația acestuia pentru oțelul carbon în HCl 0,5M la diferite temperaturi; (A) 30^{0}C; (B) 40^{0}C; (C) 50^{0}C; (D) 60^{0}C*

AMMPTA şi AMMPTC au fost testaţi prin metode gravimetrice, constatându-se că la o concentraţie de 10^{-3}M au o eficienţă de aproximativ 80% (86% AMMPTA şi 78% AMMPTC).

Din figura 9.30 se observă că eficienţa ambilor inhibitori scade odată cu creşterea temperaturii. De asemenea eficienţa AMMPTA este mai mare decât eficienţa AMMPTC atât la temperatura de 30°C cât şi la temperatura de 40°C.

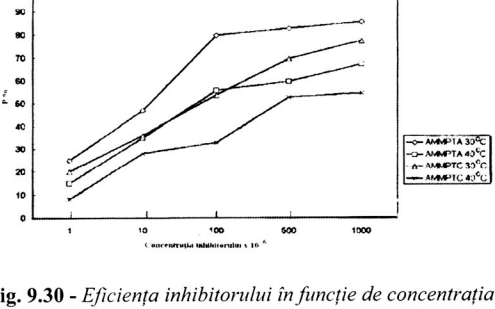


Fig. 9.30 - *Eficienţa inhibitorului în funcţie de concentraţia acestuia pentru oţelul carbon în HCl 0.5M conţinând inhibitor la 30^0C şi 40^0C*

Inhibarea coroziunii oţelului carbon şi a fierului în acizi de către compuşi acetilenici (alcoolul propargilic, clorura de propargil) depinde de temperatură şi de timp, datorită formării pe suprafaţa materialului metalic a unui film polimeric. S-a observat faptul că alcoolul propargilic este un bun inhibitor al coroziunii oţelului şi al fierului în HCl la 25°C, dar nu şi în acizii ce conţin atomi de oxigen (H_2SO_4), deoarece legătura triplă suferă o hidrogenare instantanee. Derivatul său, clorura de propargil este un bun inhibitor în ambii acizi menţionaţi. Deplasarea potenţialului de coroziune spre valoarea potenţialului de activare determină apariţia coroziunii localizate sau a coroziunii în pitting. Eficienţa foarte bună a inhibării coroziunii oţelului şi fierului in HCl de către compuşii acetilenici este atribuită formării unui film polimeric la suprafaţa materialului metalic, viteza de formare a acestuia depinzând foarte mult de temperatura şi de timp.

A fost studiată influenţa acestor factori asupra cineticii proceselor de electrod şi asupra vitezei de coroziune a oţelului carbon. S-au determinat potenţialul de activare, pantele Tafel şi

curenții de coroziune.

În prezența alcoolului propargilic (PA) și a clorurii de propargil (PC) curenții de coroziune cresc odată cu creșterea temperaturii. Procesul catodic în H_2SO_4 în prezența alcoolului propargilic este stimulat la 25°C și 40°C și întârziat la 60°C. Clorura de propargil stimulează procesul catodic.

Rezultatele sunt redate în tabelul 9.7.

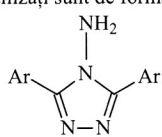
Tabelul 9.7

Influența temperaturii și a timpului de expunere asupra parametrilor electrochimici ai coroziunii oțelului carbon în HCl 1M și H_2SO_4 1M

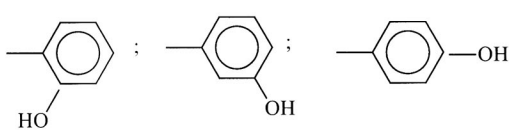
Soluție	t min	b_c/b_a (mV)			i_{cor} (A/m^2)		
		25°C	40°C	60°C	25°C	40°C	60°C
1M HCl		120/60	130/60	140/50	1,87	4,2	12,6
1M HCl+30ppmPA	5	120/280	140/270	150/250	0,62	0,93	1,6
1M HCl+30ppmPA	100	-	140/300	160/280	-	0,93	1,6
1M HCl+30ppmPC	5	160/230	150/250	140/280	0,63	0,8	1
1M H_2SO_4		120/60	130/66	135/42	2,5	7	27,25
1M H_2SO_4+30ppmPA	5	320/→0	320/→0	320/→0	3	5	7,94
1M H_2SO_4+30ppmPC	5	270/→0	170/130	130/210	1,2	0,75	1,1
1M H_2SO_4+30ppmPC	100	-	-	130/280	-	-	0,56

Influența aminotriazolilor asupra coroziunii oțelului carbon în HCl 1M a fost studiată prin metoda gravimetrică și măsurători de impedanță. Rezultatele obținute au arătat că aceștI compuși sunt buni inhibitori anodici.

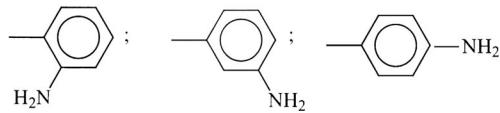
Inhibitorii triazolici utilizați sunt de forma:



unde Ar poate fi:



2-HPAT 3-HPAT 4-HPAT



2-APAT 3-APAT 4-APAT

Datele gravimetrice obținute la o concentrație de 300 mg/dm^3 a izomerilor 4-HPAT și 4-APAT au relevat o eficiență a inhibitorilor de peste 99% (tabelul 9.8).

Tabelul 9.8

Eficiența izomerilor n-HPAT și a n-APAT calculată prin metoda gravimetrică

Inhibitor	**Eficiența %**
2-HPAT	97,7
3- HPAT	97,7
4- HPAT	99,9
2-APAT	98,5
3- APAT	99
4- APAT	99

Coroziunea oțelului carbon în HCl în prezența aminotriazolilor a fost investigată prin EIS la 30°C timp de 20 ore. Spectrele rezultate nu sunt semicercuri perfecte, acest lucru fiind atribuit creșterii eficienței inhibării cu frecvența dispersiei (tabelele 9.9 și 9.10).

Tabelul 9.9

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon corodat în HCl 1M la diferite concentrații de 4-HPAT

Concentrație inhibitor (mg/ dm^3)	**R_p ($\Omega \cdot cm^2$)**	**E_{cor} (mV)**	**P (%)**
Martor	16,30	-496	-
50	61,16	-478	90,16
100	450	-476	96,37
200	660	-476	97,53
300	1583,33	-471	98,97

Tabelul 9.10

Parametrii electrochimici ai oțelului carbon corodat în HCl 1M la diferite concentrații de 4-APAT

Concentrație inhibitor (mg/ dm^3)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	E_{cor} (mV)	P (%)
Martor	16.30	-496	
50	589.19	-478	95.8
100	546.99	-474	97.02
200	967.14	-469	98.31
300	1007.9	-452	98.50
500	1741.9	-450	99.06

Adsorbția moleculelor de inhibitor pe situsurile active de la suprafața metalului determină diminuarea reacției de dizolvare prin formarea unui film protector a cărui grosime crește odată cu creșterea timpului de expunere. Valorile coeficienților de adsorbție pentru oțelul carbon corodat în HCl 1M în prezența 4-HPAT sunt de aproximativ $3.9 \cdot 10^{-2}$ dm^3/mol și de 0.15 dm^3/mol pentru 4-APAT. Aceste date confirmă valorile eficienței obținute prin metoda gravimetrică și prin EIS.

Un alt inhibitor al coroziunii oțelului carbon în HCl este tributilamina.

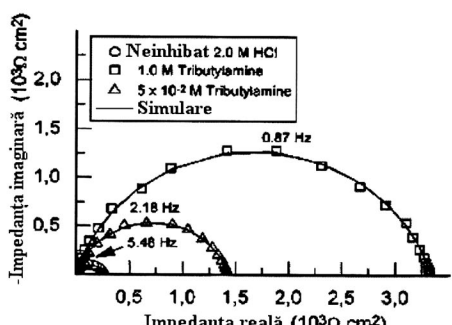


Fig. 9.31 – *Diagrama Nyquist pentru coroziunea oțelului carbon în HCl 2M în prezența tributilaminei*

Diagramele obținute prin EIS dovedesc faptul că sistemul oțel carbon-tributilamina se află sub controlul transferului de sarcină, neexistând nici o buclă care să poată indica un comportament anormal în regiunea frecvențelor joase.
Variația eficienței inhibitorului în funcție concentrația acestuia este redată în figura 9.32.

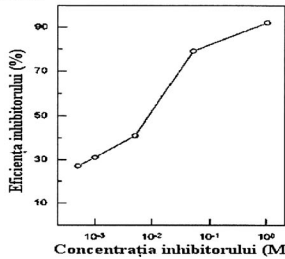


Fig. 9.32 – *Variația eficienței tributilaminei asupra coroziunii oțelului carbon în HCl 2M funcție de concentrația inhibitorului*

Tributilamina se adsoarbe pe suprafața oțelului carbon conform izotermei lui Bockris-Swinkels. S-a observat faptul că o moleculă de tributilamina înlocuiește 3 molecule de apă (figura 9.33).

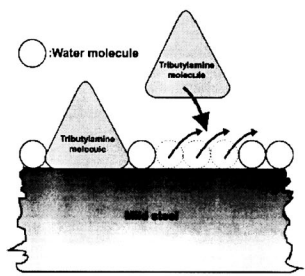


Fig. 9.33 - *Moleculă de tributil amină adsorbită pe suprafața oțelului carbon*

Alți inhibitori anticorozivi studiați în medii acide sunt:

- alcoolul polivinilic
- acidul ascorbic
- hidroxilamine ciclice
- N-propil-amino-lauril amida și derivații săi etoxilați
- derivații bipirazolului
- N, N-dietil-ditiocarbamatul de Na
- iodura11-etil-2-(2-hidroxistiril) chinolina, iodura11-etil-4-(2-hidroxistiril) chinolina
- bis-(2-hidroxi-1-naftaldehida)1, 6-hexamina
- 4-hidroxi-3-metoxi-vanilin-benzaldehida
- 2-amino-benzimidazol, 2-(2piridil)benzimidazol, 2-aminometil-benzimidazol, 2-hidroxibenzimidazol, benzimidazol
- 4-saliciliden-amino-3-fenil-5-mercapto-1, 2, 4-triazolul
- diclorura de N, N'-bis (dodecildimetil)-3-oxo-1, 5-pentadien-amoniu
- 1, 12-bis (1, 2, 4-triazolil) -dodecan
- clorura de cetil-piridiniu

9.5.2 Inhibitori de coroziune pentru medii bazice

Reacțiile care produc coroziunea în mediul bazic sunt studiate în special pentru oțel, aluminiu, cupru, zinc și aliajele lor. Acestea sunt metale active sau metale cu caracter amfoter. Atacul corosiv în mediul alcalin este rezultatul condițiilor de instabilitate de la interfața metal-mediu astfel că stratul protector de produși de coroziune nu acoperă toată suprafața. Se produce o stare activ-pasivă în care aria zonelor anodice este mult mai mică decât a celor catodice și are loc astfel transformarea coroziunii generale în coroziune locală accelerată.

Inhibarea coroziunii oțelului în medii puternic alcaline

Coroziunea produsă de atacul caustic asupra oțelului decurge într-o mare varietate de medii. Condițiile pentru fisurarea caustică se află la limita dintre formarea unei pelicule pasive de oxid și dizolvarea ei. Deoarece fisurarea alcalină implică coexistența stărilor active și pasive pe suprafața metalului, inhibarea atacului caustic poate fi realizată fie prin adăugarea în mediu a unor substanțe care pot provoca formarea și repararea unor pelicule pasive continui sau introducerea de substanțe care inițializează o dizolvare generală activă. Agenții puternic oxidanți, care pasivează întreaga suprafață a

oțelului împiedică fisurarea caustică atunci când sunt prezenți în concentrație suficient de mare (inhibitorii anodici). Dintre acești compuși oxidanți menționăm: nitriții, permanganatul, cromatul, oxidul de plumb, silicații, sulfații.

Azotatul de sodiu reduce viteza procesului de coroziune a oțelului cu conținut de nichel aflat în contact cu soluții alcaline. Problemele de coroziune ce se întâlnesc la construcțiile de beton armat au efecte economice serioase, care pot fi chiar periculoase.

Caracteristicile betonului și ale electrolitului său (faza apoasă a cimentului) în neuniformitățile prezentate de-a lungul construcției sunt într-o mare măsură decisive. Procesele anodice care loc pe oțelul beton sunt similare cu cele de pe oțelul imersate în soluții statice saturate și aerate de hidroxid de calciu. Faza apoasă a cimentului este puternic bazică, datorită hidroxidului de calciu produs în urma reacției cimentului cu apa cât și alcaliilor prezente în ciment. Un asemenea mediu este capabil să producă o peliculă de pasivare pe suprafața oțelului. Clorurile și sulfații prezenți în beton distrug pelicula pasivă de pe suprafața oțelului, distrugându-l. Pentru reducerea coroziunii oțelului beton, produsă de ionii agresivi se folosesc inhibitori ca: azotit de sodiu, cromat de potasiu, benzoat de sodiu, fosfat disodic, stearat de sodiu. Toți inhibitorii au o caracteristică comună aceea că există o concentrație critică specifică pentru fiecare din ei, sub care se produce coroziunea. Mărind concentrația inhibitorului peste această valoare critică, pasivarea oțelului beton se realizează mai ușor și într-un timp mai scurt.

Concentrația critică a inhibitorului de la care coroziunea începe să fie inhibată depinde de numeroși factori: concentrația ionilor agresivi prezenți în beton, tipul de ciment utilizat și condițiile de suprafață ale oțelului. De aceea, înainte de utilizarea inhibitorilor trebuie să se determine concentrația critică, ce urmează să se folosească în condiții de șantier, în funcție de concentrația ionilor agresivi.

Un alt aspect practic îl prezintă protecția fierului, condiție importantă la fabricarea acumulatorilor alcalini în care fierul se utilizează drept catod. În urma atacului corosiv în soluții alcaline se formează hidroxid feros ($Fe(OH)_2$) și hidrogen. La concentrații mici de alcalini, hidroxidul feros fiind puțin solubil se depune pe suprafața metalului, formând o peliculă protectoare care frânează desfășurarea procesului de coroziune.

În soluții alcaline concentrate sau în prezența ionilor de clor, coroziunea se produce intens și micșorarea procesului este posibilă numai cu ajutorul inhibitorilor. Ca inhibitor eficace s-a utilizat

silicagelul şi taninul. Aceştia formează cu oxizi de fier compuşi superficiali stabili, care produc creşterea supratensiunii reacţiei catodice de degajare a hidrogenului.

Inhibitori de coroziune în medii slab alcaline

S-a studiat efectul inhibitor al 2-mercaptobenzotiazolului (MBT) asupra coroziunii oţelului carbon în soluţie amoniacală diluată, la temperatura camerei. Efectele inhibitorului au fost evidenţiate folosind tehnica gravimetrică şi măsurători electrochimice. Analiza de suprafaţă a electrodului efectuată la microscop arată o scădere a intensităţii petelor de coroziune odată cu creşterea concentraţiei de MBT, ceea ce indică o bună adsorbabilitate a acestuia pe suprafaţa metalului. Spectrometria Mössbauer arată formarea unui film superficial la suprafaţa probei corodate în prezenţa MBT, care îi conferă o bună protecţie.

Viteza de coroziune s-a exprimat prin indicele gravimetric k_g ($mg/m^2.zi$). Pentru probele de oţel carbon au fost determinate pierderile în greutate, într-o soluţie de NH_3 $10^{-3}M$, în absenţa şi în prezenţa unor concentraţii variabile de MBT: $10^{-3}M$; $3\cdot10^{-3}M$; $6\cdot10^{-3}M$; $8\cdot10^{-3}M$ şi 10^{-2} M. Experimentele s-au efectuat la temperatura camerei, în sistem închis timp de 5 zile. Determinările de pierdere în greutate sunt prezentate ca viteza de coroziune generalizată în figura 9.34.

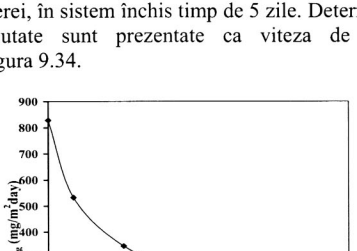


Fig. 9.34 - *Variaţia vitezei de coroziune cu concentraţia de MBT pentru probele de oţel carbon în soluţie de NH_3 $10^{-3}M$.*

Creşterea concentraţiei de MBT conduce la o scădere a vitezei de coroziune. Prezenţa MBT întârzie coroziunea generală a probelor. Acest lucru sugerează că inhibarea coroziunii oţelului carbon în soluţie de NH_3 $10^{-3}M$, în prezenţa MBT se datorează adsorbţiei

acestuia pe suprafața metalului.

Eficiența inhibării calculată gravimetric, în condițiile experimentale date, este prezentată în figura 9.35.

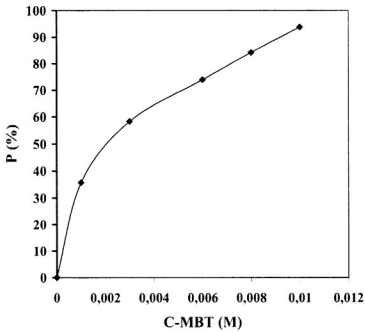


Fig. 9.35 - *Variația eficienței inhibării (P) cu concentrația de MBT, pentru oțelul carbon, corodat în soluție de NH_3 de $10^{-3}M$.*

Se observă că în prezența unei concentrații de MBT de 10^{-2} M în soluție de NH_3 10^{-3}M, eficiența este de aproximativ 94%, ceea ce atestă adsorbabilitatea foarte bună a inhibitorului pe suprafața oțelului carbon. La concentrații mici de inhibitor eficiența crește exponențial, iar la concentrații mai mari de 0,002 M eficiența inhibării crește liniar. De asemenea, se poate presupune formarea unor complecși între MBT și diferiți cationi metalici, care intră în structura oțelului. Acești complecși pot forma pelicule pasivante stabile la suprafața oțelului, scăzând astfel viteza de coroziune.

S-a studiat efectul inhibitorului asupra polarizării galvanostatice anodice și catodice a probei de oțel carbon în soluție de NH_3 10^{-3}M în absența și în prezența MBT. Curbele de polarizare anodică și catodică sunt prezentate în figura 9.36.

Polarizarea anodică a electrozilor de oțel carbon în soluție de $NH_3 10^{-3}$M care conține inhibitor deplasează potențialele în direcție pozitivă, iar polarizația catodică deplasează potențialele în direcție negativă. Prezența MBT în mediul coroziv crește supratensiunea anodică și catodică și descrește curentul de coroziune (i_{cor}). Aceste schimbări cresc cu creșterea concentrației de inhibitor. Descreșterea curentului de coroziune a fost asociată cu o deplasare apreciabilă a

potențialului de coroziune spre valori mai mari. Aceasta sugerează că atunci când inhibarea este mixtă, ea este predominant anodică.

Curenții de coroziune s-au determinat prin extrapolarea segmentelor Tafel anodice și catodice la potențialul de coroziune. În prezența MBT, oțelul este activ și se dizolvă după o pantă Tafel anodică b_a = 50±2 mV. Procesul catodic decurge cu depolarizarea oxigenului și a NH_4^+. Reducerea moleculelor de apă este un proces catodic adițional. Procesul anodic este mai puternic inhibat decât este stimulat procesul catodic, iar E_{cor} cresc semnificativ cu creșterea concentrației de MBT (figura 9.36). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 9.11.

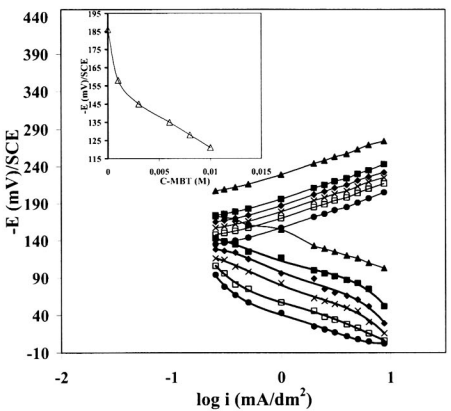


Figura 9.36 - *(—△—) Dependența Ecor de concentrația MBT (graficul inserat) și curbele de polarizare ale oțelului carbon în soluție amoniacală de 10^{-3}M, în prezența MBT la diferite concentrații:* (—▲—)0; (—■—)10^{-3}M; (—◆—)$3\cdot10^{-3}$M; (—×—)$6\cdot10^{-3}$M; (—□—) $8\cdot10^{-3}$M și (—●—)10^{-2}M

Tabelul 9.11

Parametrii electrochimici pentru proba de oţel carbon în absenţa şi în prezenţa MBT în soluţie de NH_3 $10^{-3}M$ şi procentul P obţinut din tehnica gravimetrică şi polarizarea galvanostatică (η).

Concentraţia MBT (M)	E_{cor} (mV)/SCE	i_{cor} (μA/dm²)	P(%)	
			gravimetric	Polarizare Tafel
0	-186	116	-	-
10^{-3}	-158	82	35,7	29,3
$3 \cdot 10^{-3}$	-145	77	58,3	51
$6 \cdot 10^{-3}$	-136	36,7	73,9	68,3
$8 \cdot 10^{-3}$	-128	22,2	84,2	80,8
10^{-2}	-121	13	93,8	89

Se observă că eficienţa inhibării calculată gravimetric este apropiată de cea calculată electrochimic, în special pentru concentraţii mari de inhibitor. Analiza suprafeţei probelor corodate electrochimic s-a efectuat la microscop. În absenţa inhibitorului, rezultatele experimentale arată că suprafaţa oţelului a fost acoperită cu un număr mare de pete de coroziune (figura 9.37.1). În prezenţa MBT petele de coroziune scad în intensitate, o dată cu creşterea concentraţiei de inhibitor (figura 9.37.2 – 9.37.6) astfel la o concentraţie de MBT de 10^{-2} M nu se observă nici o pată de coroziune.

În figura 9.38 este prezentat spectrul CEMS al probei corodate în prezenţa MBT în concentraţie de 10^{-2}M în soluţie de NH_3 10^{-3}M. Principala diferenţă între sextetele probei corodate şi necorodate constă în descreşterea intensităţii liniilor. Aceasta demonstrează prezenţa unui film superficial pe suprafaţa oţelului corodat. Fierul sau compuşii de Fe existenţi în acest strat superficial nu sunt puşi în evidenţă de spectrometria Mössbauer, ceea ce implică faptul că ei pot fi prezenţi în stratul superficial, dar într-o concentraţie mică, la limita sensibilităţii metodei. Lăţimea liniei spectrului CEMS este 0,27 mm $s^{-1} \pm 0,02$.

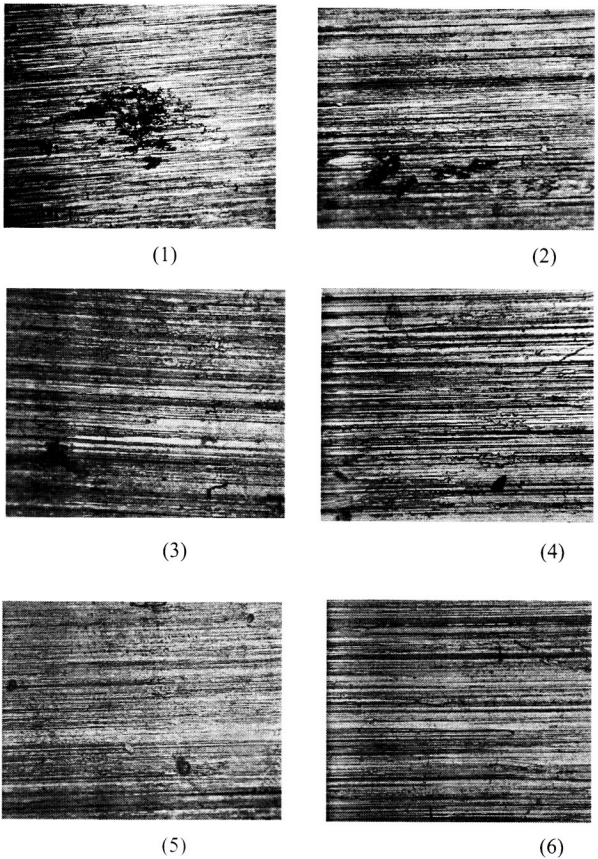


Fig. 9.37 - *Suprafețele electrozilor analizate microscopic x1000*

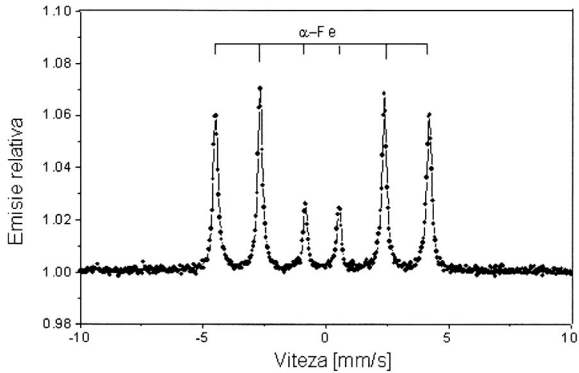
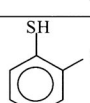


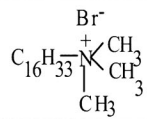
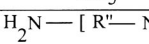
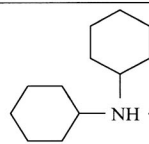
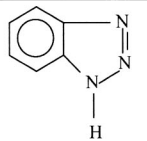
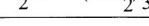
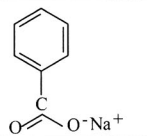
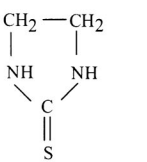
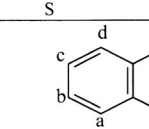
Fig. 9.38-*Spectrul CEMS al oțelului carbon corodat în soluție de NH_3 10^{-3}M ce conține 10^{-2}M MBT.*

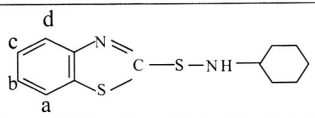
Alți inhibitori organici utilizați în medii slab alcaline sunt redați în tabelul 9.12.

Tabelul 9.12

Inhibitori organici utilizați în protecția anticorosivă a oțelului carbon în medii slab alcaline

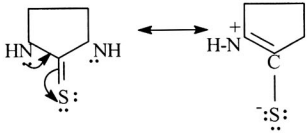
Denumirea inhibitorului	**Formula chimică**
2-aminotiofenol	
2-cianometilbenzotiazol	
Clorură de benzil trietanol amoniu	
Clorură de benzil tripolietoxi amoniu	

Denumirea inhibitorului	Formula chimică
Bromură de cetil trimetilamoniu	
Poliamine	 n= 3-12
Azotit de diciclohexil amină	
Benzotriazol	
Trimetilendiamină	
Benzoat de sodiu	
Etilentiouree	
2 - Mercaptobenztiazol	

Denumirea inhibitorului	Formula chimică
N-ciclohexilbenzotiazol-sulfenamida	

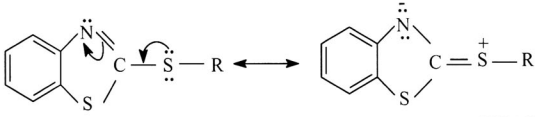
Adsorbția moleculelor organice produce de asemenea modificări importante în structura stratului dublu electric. Efectul de blocare a suprafeței devine predominant, ceea ce duce la o scădere a centrilor activi.

În cazul etilentioureei, adsorbția este determinată de prezența unei duble legături la atomul de sulf, care este centru de adsorbție. Atomii de sulf prezintă orbitalii « d » vacanți, care sunt compatibili cu cei ai atomului de Fe. Electronii π se suprapun peste orbitalii d și formează legături dπ-dπ. De asemenea adsorbția etilentioureei se datorește structurii bipolare mezomere rezultată datorită efectului +E al atomului de azot, respectiv –E al atomului de sulf. Amfionul rezultat permite formarea unui complex cu transfer de sarcină cu participarea orbitalilor "3d" ai fierului (reacția 9.12)



(IX.12)

În cazul N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamidei se poate presupune că adsorbția se realizează prin intermediul ciclului tiazolic, restul moleculei contribuind la grosimea stratului de adsorbție. Creșterea intensității adsorbției se datorează și perechilor de electroni neparticipanți de la atomul de sulf și azot din catena laterală. N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamida generează prin mezomerie un amfion (reacția 9.13) capabil să interacționeze cu substratul metalic. În acest caz prezența restului aromatic conduce la o creștere a intensității adsorbției datorită acțiunii sinergice a celor două efecte. Astfel capacitatea de adsorbție a N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamidei pe suprafața metalului este mai mare decât cea a etilentioureei.



(IX.13)

9.5.3 Inhibitori de coroziune pentru ape

Degradarea metalelor şi aliajelor în apă este un caz particular de coroziune, foarte răspândit şi se referă la diferite construcţii metalice în contact cu apa de ploaie, apa râurilor, apele subterane, diferite ape industriale, apa de mare. Acţiunea corosivă a apei este rezultatul acţiunii următorilor factori:

- gazele dizolvate (O_2, CO_2, etc.);
- conţinutul de săruri (cloruri, sulfaţi, etc.);
- microorganismele prezente în apă.

Prezenţa oxigenului şi bioxidului de carbon măreşte considerabil agresivitatea apei, acţionând direct ca agenţi corosivi şi indirect ca depolarizanţi. Mecanismul procesului are loc aproape exclusiv cu participarea oxigenului în reacţia catodică.

Protecţia anticorosivă în acest domeniu cuprinde ca principale sisteme materialul metalic în contact cu: apa potabilă, apa de răcire, apa în cazanele cu abur, apa mării, apele freatice. Tratamentul împotriva coroziunii este mai dificil datorită geometriei sistemului, capacităţii foarte mari, prezenţei multor metale, durităţii, temperaturii şi volumului mare de pompare. Pentru a se asigura o protecţie eficientă, suprafaţa metalică trebuie să fie liberă de depuneri de produse vechi de corosiune.

Inhibitori pentru apa potabilă.

Principalele probleme de coroziune întâlnite în sistemele de apă potabilă sunt: colorarea apei în roşu, datorită precipitării oxidului feric hidratat şi blocarea curgerii de către produsele de coroziune. Creşterea moderată a pH-ului, crusta de carbonat de calciu care se poate depune, mărirea concentraţiei de silicaţi, polifosfaţi şi săruri de zinc completează aproape integral lista inhibitorilor disponibili. Inhibitorii cei mai des folosiţi pentru limitarea coroziunii în reţelele de distribuire a apei potabile sunt polifosfaţii şi silicaţii.

Polifosfaţii reprezintă inhibitori ai atacului exercitat de oxigen în domeniul neutru. Tendinţa pronunţată pe care o au polifosfaţii de a forma complecşi cu cationii metalici polivalenţi face ca sărurile metalelor alcaline ale acestora să fie corosive pentru majoritatea

metalelor obişnuite. Polifosfaţii acţionează atât asupra procesului catodic de reducere a oxigenului, cât şi asupra procesului anodic, prin formarea unui film de fosfat. Influenţa exercitată de fosfaţii complecşi asupra coroziunii fontei sub acţiunea apei potabile, măsurată prin consumul de oxigen dizolvat este prezentată în figura 9.39. Viteza de reducere a oxigenului este micşorată în prezenţa inhibitorului până la valori neglijabile. În acelaşi timp, cantitatea de produşi de coroziune ce se aglomerează pe suprafaţa metalică scade foarte mult.

Din figura 9.40 se observă că valoarea coeficientului de rugozitate se menţine constantă şi ridicată în apa tratată cu polifosfaţi, pe când în cazul apei netratate rugozitatea se înrăutăţeşte, datorită blocării suprafeţei cu produşi de coroziune. Consumul de inhibitori este maxim în timpul etapei iniţiale, de formare a peliculei protectoare. După acoperirea suprafeţei cu start pasivant se consumă o cantitate mai mică de polifosfat, a cărei valoare depinde de caracteristicile sistemului. Prezenţa depunerilor mai vechi modifică necesarul de inhibitor, deoarece polifosfaţii sunt adsorbiţi pe particulele solide de săruri şi oxizi metalici.

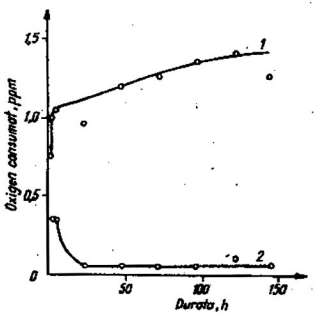


Fig. 9.39 - *Influenţa polifosfaţilor asupra vitezei de coroziune a fontei în contact cu apa, la 20°C: 1 – apă fără inhibitor; 2 – apă cu 4 ppm polifosfat.*

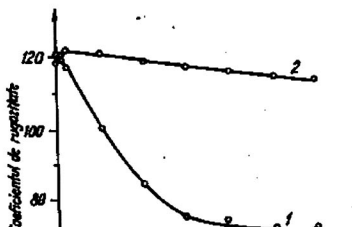


Fig. 9.40 - *Influența exercitată de polifosfați asupra rugozității unei conducte de fontă: 1 – apă netratată; 2 – apă + 4 ppm polifosfat*

Depunerile deja existente înainte de introducerea inhibitorului în sistem tind să întârzie formarea peliculei protectoare. Acest lucru poate fi compensat printr-un adaos inițial mare de inhibitori. Un inconvenient la utilizarea fosfaților este că pH-ul devine un factor restrictiv. De asemenea are loc precipitarea fosfatului de calciu în soluții alcaline.

Gradul de inhibare a coroziunii scade foarte mult atunci când pH-ul apei depășește domeniul 5-7. Sărurile de zinc măresc considerabil polarizarea catodică și servesc drept inhibitori. Acțiunea lor este atribuită precipitării hidroxidului de zinc pe ariile catodice, ca rezultat al creșterii locale a pH-ului. Acțiunea de inhibare a coroziunii de către polifosfați este mărită de prezența sărurilor de zinc în apă. Formarea peliculei protectoare este accelerată de prezența zincului, iar densitatea curentului pilei de coroziune este redusă la valori neglijabile, deși concentrația inhibitorului este mult mai mică decât în cazul utilizării numai a polifosfatului de sodiu.

Silicații metalelor alcaline sunt inhibitori ieftini, care pot controla coroziunea metalelor feroase și neferoase în sistemele de apă potabilă. Silicații conferă o bună protecție a aliajelor de cupru, eliminând procesul de dezincare a alamei. Acțiunea sa protectoare se datorește formării unei pelicule subțiri, protectoare de silice (SiO_2) coloidală. Silicații sunt mai puțin eficienți decât fosfații, dar au avantajul că nu prezintă nici un pericol din punct de vedere fiziologic. Silicatul de litiu previne coroziunea intercristalină a oțelurilor austenice.

Combinații variate de inhibitori au fost testate pentru apa potabilă. Astfel, mixtura silicat-polifosfat realizează însumarea proprietăților individuale ale fiecărui component. Amestecul de

sulfamat de zinc şi ortofosfat a dat rezultate bune în controlul coroziunii sistemelor de apă potabilă.

Proporţia optimă a componenţilor se recomandă a fi: 3 moli sulfat de zinc la 2 moli acid sulfamic şi 2 moli de ortofosfat monosodic. Se consideră că filmul protector depus din acest amestec constă din ortofosfat de zinc. Se presupune că sulfamatul serveşte la legarea clorurii sub formă de cloramine, fapt care ajută la menţinerea dezinfecţiei de-a lungul sistemului de alimentare cu apă potabilă.

Inhibitori pentru apele de răcire.

În majoritatea cazurilor se utilizează recircularea apei de răcire în *sistem deschis*. În acest caz, apa care s-a încălzit în schimbătoarele de căldură este pompată în turnurile de răcire, unde în contact cu aerul şi în urma evaporării parţiale se răceşte şi apoi se introduce în circuit. Apa evaporată este înlocuită în mod continuu cu apă proaspătă. Într-un sistem de recirculare deschis, unde principala sursă de răcire este evaporarea, conţinutul de săruri din apă creşte astfel, până când considerente de solubilitate determină limitarea sa. Contactul apei cu atmosfera menţine cantitatea de oxigen dizolvat în apa de circulaţie aproape de limita de saturaţie. Apele cu conţinut ridicat de bicarbonat pierd CO_2 în turnul de răcire şi devin foarte instabile. Contaminanţii gazoşi, prezenţi în atmosferă, în special în atmosfera industrială (SO_2, NH_3, SO_3, H_2S, etc.) se solubilizează în apă, mărindu-i agresivitatea.

Apele de răcire în *circuit închis* nu vin în mod sistematic în contact cu oxigenul din aer, dar ele devin repede corosive, prin acumularea de săruri, în special cloruri şi chiar de oxigen. În acest caz se poate utiliza o apă supusă unei anumite purificări prealabile (distilare, dedurizare), în care oxigenul atât de corosiv a fost îndepărtat, iar accesul de noi cantităţi de oxigen este oprit prin construcţia etanşă a instalaţiei şi printr-o atentă întreţinere a ei.

Cei mai utilizaţi inhibitori de coroziune pentru sistemele de apă de răcire sunt cromaţii, polifosfaţii alcalini, polifosfaţii de zinc, silicaţii şi combinaţiile organice: amine, amide, piridine, acizi carboxilici, esteri, uleiuri elmusionabile, în special în sistemele închise cu recirculare.

Cromaţii sunt, în general inhibitorii cei mai eficienţi; adăugarea lor în mediul apos micşorează rapid procesul de coroziune. La concentraţii scăzute cromatul reduce coroziunea punctiformă. În figura 9.41 este arătată eficienţa tratamentului iniţial cu o cantitate mare de cromat,menţinută până la 4 zile, după care concentraţia în inhibitor se reduce de 4 ori.

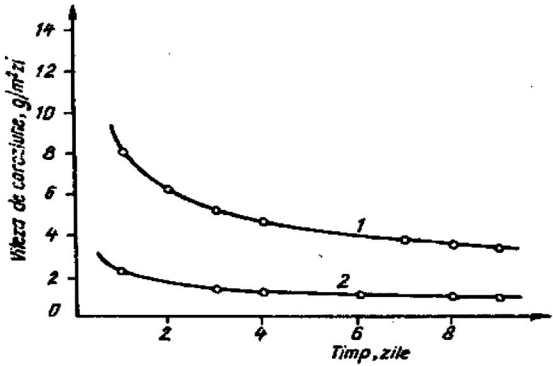


Fig. 9.41 - *Comparație între tratamentul apei cu aceeași concentrație de cromat pe tot intervalul (curba 1) și tratamentul cu o concentrație inițială mai ridicată (curba 2) pentru protecția oțelului.*

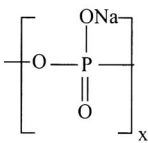
În acest caz, viteza de coroziune este mult scăzută față de situația când se menține o cantitate constantă, relativ scăzută de inhibitor. Cromații pe lângă funcția de pasivator au și a doua funcție inhibatoare; la concentrații joase, cromatul este un polarizant catodic, funcție mascată la concentrații înalte de cea de pasivator, care predomină în aceste condiții. Prin adăugarea zincului la cromat sau bicromat de sodiu se obține o inhibare bună, la concentrații mai mici se micșorează timpul necesar pentru formarea filmului protector pe întreaga suprafață. În zonele catodice se formează $Zn(OH)_2$ care împiedică reducerea oxigenului. Dacă se adaugă fosfat, eficiența inhibitorului crește prin formarea de combinații fosfat de zinc-hidroxid de zinc pe zonele catodice. În acest caz însă trebuie să se reducă valoarea pH-ului pentru ca să nu precipite fosfatul de calciu, fapt care presupune un consum inutil de inhibitor.

Azotitul de sodiu este un inhibitor eficient pentru aliaje feroase și unele metale într-o diversitate de ape, de la apa freatică până la apa de mare; concentrații mici de nitrit sunt suficiente pentru a suprima coroziunea în condiții variate. Acest inhibitor formează un film pasivant, care polarizează anodic metalul, deasupra potențialului critic de dizolvare.

Boraţii-azotiţii constituie o formulă de inhibitor utilizat în sistemele închise de recirculare. Mecanismul de inhibare al acestui tip de amestec constă în formarea unui film subţire, protector pe suprafaţa metalului.

Silicaţii ca inhibitori ai coroziunii datorate apei de răcire necesită un control strâns al pH-ului, deoarece eficienţa lor scade la valorile pH-ului în afara intervalului 6,5-7,5. se consideră că filmul protector produs de silicaţi constă dintr-un gel de SiO_2 hidratat şi din oxid metalic. Concentraţii prea mari pot provoca precipitarea silicatului de calciu, compact pe suprafaţa metalică în urma cărui fapt se înrăutăţeşte transferul termic. Silicaţii deşi mai puţin eficienţi decât cromaţii au avantajul că nu prezintă nici un pericol din punct de vedere fiziologic.

Polifosfaţii folosiţi pentru controlul coroziunii metalelor în contact cu apa sunt polimeri liniari cu următoarea formulă generală:



Polifosfaţii acţionează atât asupra procesului catodic, prin scăderea vitezei de reducere a oxigenului, cât şi asupra procesului anodic, prin formarea unui film de fosfat de fier $FePO_4 \cdot 2H_2O$. în absenţa oxigenului polifosfaţii de sodiu acţionează ca acceleratori ai coroziunii, datorită proprietăţilor complexante, dar polifosfaţii de zinc, calciu, fier sunt buni inhibitori în absenţa oxigenului. Polifosfaţii sunt eficienţi pentru controlul coroziunii galvanice.

Inhibitori anorganici multi-component. Amestecurile de inhibitori sunt frecvent utilizate, deoarece dau o inhibare mai bună decât fiecare component individual la aceeaşi concentraţie. Principalele avantaje prezentate de mixturile de inhibitori sunt:

- efectul lor sinergetic;
- se realizează protecţia mai multor metale din care sunt executate utilajele sistemelor de răcire;
- este inhibată acţiunea tuturor agenţilor agresivi din mediul corosiv.

În cazul apelor de răcire, care sunt saturate cu oxigen şi bioxid de carbon se pune problema folosirii amestecurilor, în care unul din componenţi să frâneze acţiunea gazelor dizolvate în apă, iar al doilea

component să fie un pasivant.

Cromat-polifosfat. Tratamentul cromat-polifosfat a fost denumit „dianodic" considerând că ambii constituenți sunt inhibitori anodici, dar la concentrații mai mari ambii constituenți au funcție primară de depolarizanți catodici, aceasta fiind deci funcția principală inhibitoare a mixturii. Avantajul principal al combinației cromat-polifosfat este eficiența în controlul coroziunii metalelor feroase și neferoase din sistemele de răcire. Un dezavantaj este că ionul cromat din mixtură este susceptibil să se reducă la contaminări și este toxic.

Cromat-zinc. Mixtura de bicromat de sodiu și de săruri de zinc dă o bună protecție la o concentrație scăzută de inhibitor (5-10 mg/l pentru Zn^{2+} și $Na_2Cr_2O_7$). Dezavantajul acestei compoziții constă în faptul că nu poate restabili protecția suprafețelor cu depuneri vechi, deoarece nu are proprietățile de detergent ale polifosfatului.

Cromat-polifosfat-zinc. Adiția zincului permite reducerea substanțială a dezavantajelor prezentate de amestecul cromat-polifosfat, fără să reducă eficiența inhibării. Astfel 10-15 mg/l de mixtură cu o compoziție Zn^{2+}/ $Na_5P_3O_{10}$/ Na_2CrO_4 = 2/2/1 conferă o inhibare comparabilă cu cea obținută cu 60 mg/l $Na_5P_3O_{10}$ + 30 mg/l Na_2CrO_4. Se lucrează în domeniul slab acid, pentru a evita depunerea fosfatului de zinc. Uneori, se poate ridica pH-ul și stratul subțire de fosfat de zinc se depune pe suprafața metalului. Grosimea acestui strat poate fi controlată ajustând proporția relativă *orto-polifosfat*. Polifosfatul contribuie și cu proprietățile sale detergente și dispersive.

Polifosfat-zinc. Adăugarea de zinc la polifosfat crește viteza la care protecția este stabilită. Caracteristic pentru inhibitor este toleranța la concentrații mari de săruri în apă. Atât zincul cât și polifosfatul sunt polarizanți catodici. În figura 9.42 este prezentată influența exercitată de zinc asupra acțiunii protectoare pe care o prezintă polifosfatul.

Un adaos de 5 ppm de zinc permite instalarea mai rapidă a protecției și la valori mai mici pentru cantitatea de metal dizolvată. Inhibitorul polifosfat-zinc reflectă stabilirea rapidă a protecției caracteristică zincului precum și durabilitatea filmului de polifosfat, acțiunea lor fiind suplimentară deși separată. Zincul accelerează stabilirea protecției dar întârzie puțin încorporarea fosfatului în film. Filmul care rezultă este foarte subțire dar foarte protector.

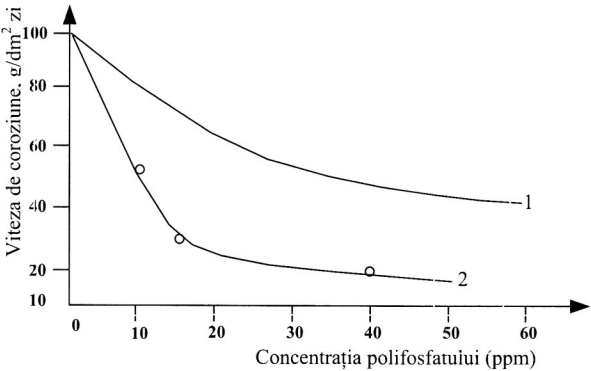


Fig. 9.42 - *Efectul adaosului de zinc asupra propietăților inhibitoare ale polifosfaților în apa de răcire în contact cu oțelul: 1 – polifosfat; 2 – polifosfat + 5 ppm zinc*

Polifosfații-silicați. Amestecul polifosfat-silicat se utilizează în sistemele cu recirculare din două motive:

- micșorează depunerile de carbonat de calciu;
- prevede o bună inhibiție a suprafețelor metalice.

Utilizarea polifosfatului-silicat ca inhibitor de coroziune pentru sistemele de răcire cu recirculare se aplică în special la sistemele cu volum mic.

Polifosfat-ferocianură. Acest amestec constituie un inhibitor eficient la temperaturi mai ridicate. Mixtura cu un conținut de 20% ferocianură realizează protecția oțelului cu toate că ferocianura singură este ineficientă ca inhibitor iar asupra cuprului la temperatură mai ridicată (80°C) produce coroziunea în pitting. Concentrații mici (aproximativ 2mg/l) de diferiți cationi metalici, cum ar fi: Co^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, $Mn^{2+}Cd^{2+}$, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+} măresc puterea de inhibare a amestecului polifosfat-ferocianură.

Sulfatul feros este un inhibitor special, folosit în cazul coroziunii tuburilor din aliaje de cupru în contact cu apa de răcire și cu apa de mare. Un tratament zilnic de 45 minute cu sulfat feros elimină practic coroziunea în tuburile executate din aliaj cupru-aluminiu și din alte aliaje de cupru.

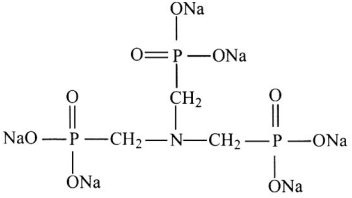
Inhibitori organici. Majoritatea inhibitorilor organici folosiți în sistemul de răcire cu apă necesită prezența unui component

anorganic, pentru asigurarea unei eficiențe corespunzătoare, în special fosfat sau cromat. Compușii organici utilizați în mod obișnuit sunt amine, piridine, amide, acizi carboxilici, esteri și mercaptani.

Combinații organici cu fosfor adăugate în cantități mici pot inhiba eficient coroziunea. Astfel, esterii *orto* și *piro*fosfatici ai alcoolilor sunt adăugați în apa de răcire pentru protejarea sistemului. La esterii mono-ortofosfatici $RO\text{-}PO_3H_2$ eficiența de inhibare se mărește cu creșterea numărului de atomi de carbon din grupa alchilică.

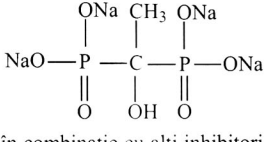
Se presupune că acești esteri acționează prin chemosorbția grupei fosfatice la suprafața metalului iar grupa alchilică creează o barieră organică protectoare, a cărei grosime crește cu lungimea catenei, îmbunătățind efectul ei protector.

Metilen trifosfonatul de sodiu are structura:



Principalul avantaj al acestor inhibitori este că elimină formarea depunerilor de fosfat de calciu. Deși structura este diferită multe proprietăți sunt asemănătoare cu cele ale polifosfaților. Metilen fosfonatul de sodiu singur, la concentrații mai mici acționează ca polarizant catodic iar la concentrații mai mari joacă rol pasivator pentru oțel. Funcția principală a mixturii metilen fosfonatului de sodiu-zinc este cea de creștere a polarizației catodice.

Etanoldifosfonatul de sodiu cu formula:



în combinație cu alți inhibitori conferă o bună protecție oțelului în apa de răcire. Etanoldifosfonatul de sodiu și metilentrifosfonatul au unele proprietăți comune: ambii componenți sunt agenți puternici de chelatizare pentru calciu și numeroși alți cationi multivalenți, stabilizând efectiv carbonatul și sulfatul de calciu. Dar

etanoldifosfonatul nu impune biacizii neoxidanți și este eficient până la valori mai mari de pH decât metilentrifosfonatul de sodiu.

Sărurile acidului aminometilenfosforic utilizate în dozaj mic pot inhiba eficient formarea de sedimente în apă. Ele au stabilitate la temperatură mai mare decât polifosfații și nu formează cantități mari de ortofosfat în apa de răcire. Uneori aceste combinații se utilizează ca aditivi ai inhibitorilor pe bază de cromat.

Derivații condensați de polialchilenpoliamină singuri sau în combinații cu o sare de zinc, cu bicromat cu anumiți trioli, triazoli și amestecuri ale acestora protejează oțelul, cuprul și aliajele sale, aluminul și aliajele sale, în contact cu apa de răcire, la fel de eficient ca și polifosfații cu zinc și în unele cazuri protecția obținută este superioară.

Anhidrida polimaleică hidratată în prezența zincului conferă protecție anticorosivă pentru oțel și evită formarea depunerilor atunci când este introdusă în apă în concentrație de 550 ppm.

Amestecuri de taninuri sulfonate în combinație cu săruri de zinc sunt folosite drept inhibitori pentru oțel în sistemele de răcire la pH cuprins în intervalul 6-8. această mixtură nu se folosește în sistemele în care apa are conținut mare de clorură, deoarece taninurile sulfonate sunt sensibile la clorurare.

Un inhibitor extrem de eficient pentru cupru și aliajele sale este 2-*mercaptobenzotiazolul* în special în sistemele de răcire închise. Mercaptobenzotiazolul dizolvat în apele de răcire este oxidat de clor și cloramină, dar protecția se menține o lungă perioadă după clorurare. Benzotriazolul este un inhibitor eficient pentru protejarea cuprului. Este foarte rezistent la oxidare dar acțiunea sa de protecție scade foarte mult în prezența clorului, cu care formează o cloramină. El nu interferează cu alți inhibitori ca polifosfații.

Inhibitori pentru apa caldă.

Problema protecției anticorosive în sistemele de alimentare cu apă fierbinte devine din ce în ce mai importantă. Pentru ridicarea fiabilității sistemelor de alimentare cu apă caldă se pun trei probleme mai importante: curățirea inițială, înainte de pornire, prevenirea depunerilor, evitarea corodării. Tratamentul intern pentru prevenirea formării depunerilor cuprinde două tehnici: tratament de precipitare și tratament pentru solubilizare.

Tratamentul de precipitare constă în utilizarea fosfaților și polifosfaților. Sistemele de apă caldă se umplu de obicei cu apă de rețea, tratată cu fosfat trisodic Na_3PO_4 $12H_2O$ în concentrație 10–100 ppm în funcție de duritatea apei pentru precipitarea calciului și magneziului. Se formează fosfații de calciu și magneziu insolubili,

neaderenți la suprafața metalului, care se elimină prin purjare, prevenindu-se formarea depunerilor de carbonat de calciu.

Agenții organici dispersanți sunt utilizați pentru a antrena precipitatele formate prin tratarea chimică a apei cu fosfați. Se folosesc în acest scop taninul, alginații, gluconații, compușii polimerici conținând grupe carboxil astfel ca copolimerul metil-stiren-anhidridă maleică, carboximetil celuloză.

Tratamentul de solubilizare cuprinde utilizarea chilaților, care reacționează cu ionii metalici rezultând un complex solubil. Se utilizează sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic, sarea tetrasodică a acidului nitroloacetic. Ca antispumanți se introduc poliamine, polioxialchilenglicoli și derivații lor, eterii trihidroxipolialchililor cu alchilentriolii și derivații lor. Factorii care produc coroziunea sunt: gazele dizolvate (O_2, CO_2), conținutul de săruri al apei, acțiunea galvanică a contactului multimetalic. Principalele tipuri de coroziune care pot să apară în acest tip de sisteme sunt: coroziune generală și locală, coroziunea intercristalină sau fiabilitatea caustică și cavitația corosivă.

Prevenirea coroziunii în sistemele de apă caldă se face prin eliminarea oxigenului, menținerea alcalinității și întreținerea unei suprafețe fără depuneri. Problema coroziunii în pitting este legată de prezența oxigenului dizolvat și formarea depozitelor pe suprafața metalică. Înlăturarea oxigenului se face prin metode fizice și chimice.

Prezența CO_2 în apă duce la acidizarea ei. Scăderea pH-ului poate să se producă și ca urmare a descompunerii unor substanțe organice. Se recomandă menținerea pH-ului la valoarea nouă, la care coroziunea generală este mult redusă.

Amoniacul și sărurile de amoniu se pot utiliza pentru mărirea pH-ului dar acești compuși au dezavantajul că atacă cuprul și aliajele sale. De aceea se utilizează ciclohexilamina $C_6H_{11}NH_2$, morfolina C_4H_9NO sau benzilamina. Aceste lichide pot fi adăugate direct în boilere, în cantitate suficientă pentru a menține pH-ul condensului la valori mai mari de 7.

În figura 9.43 este prezentată dependența valorii pH-ului condensului de abur tratat cu morfolină, în funcție de raportul morfolină/CO_2. O altă metodă de prevenire a coroziunii provocată de CO_2 este cea care recomandă folosirea aminelor grase volatile cu catenă lungă, așa cum este octodecilamina în concentrație mică 0,5–1,0 ppm. Amina se adsoarbe pe suprafața metalică formând o barieră protectoare.

Controlul pH-ului este destul de complicat atunci când se utilizează NaOH pentru neutralizare, deoarece hidroxidul de sodiu pe

de o parte pasivează suprafața metalului iar pe de altă parte în cantitate prea mare, va produce atacul caustic. De aceea s-a propus substiuirea parțială sau totală a NaOH ca sursă de alcalinitate.

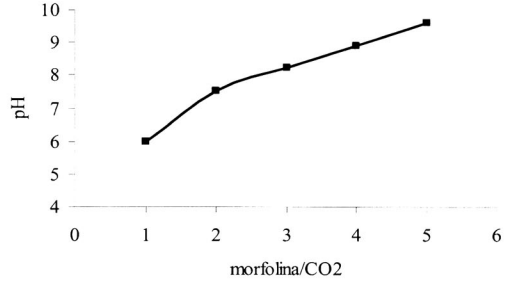


Figura 9.43 - *Dependența valorii pH-ului de mărimea raportului morfolină/CO_2*

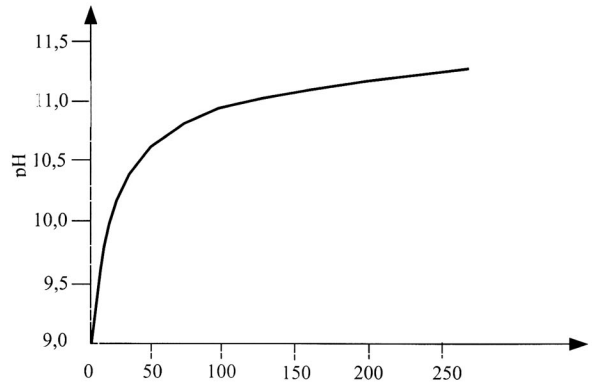


Fig. 9.44 - *Dependența pH-ului apei de concentrația fosfatului adăugat în apă.*

Se pot utiliza fosfaţi, silicaţi, carbonaţi şi cromaţi pentru a ridica alcalinitatea şi a proteja suprafaţa metalului.

În figura 9.44 este prezentată relaţia între pH-ul apei şi concentraţia fosfatului pentru a preveni o alcalinitate excesivă. Menţinerea pH-ului sub această curbă evită atacul caustic al apei alcalinizate asupra metalului.

Silicatul de sodiu reduce coroziunea dar nu o suprimă în întregime prin depunerea unui film de SiO_2 şi prin neutralizarea CO_2. O mare eficacitate o au amestecurile de silicaţi cu boraţi şi azotiţi. Azotitul de sodiu şi boratul de sodiu este o combinaţie care uneori include şi un inhibitor organic şi care asigură un pH constant şi nu produce depuneri. La folosirea lui nu este necesară reducerea totală a oxigenului. Un dezavantaj este că un astfel de inhibitor sunt eficienţi numai în cazul metalelor pasivabile.

Modificarea concentraţiei sulfaţilor de la 30–500 mg/l practic nu a influenţat asupra vitezei coroziunii fierului. Probabil că în acest domeniu se desfăşoară două procese concurente:

- distrugerea peliculei pasive de către ionii SO_4^{2-};
- formarea în sectoarele suprafeţei atacate de coroziune a unor pelicule protectoare de ferosilicat de compoziţie complicată.

Optimul concentraţiei pentru sulfaţi este:

$$C_{SiO_3^{2-}} / C_{SO_4^{2-}} \geq 30 \text{ iar pentru cloruri } C_{SiO_3^{2-}} / C_{Cl^-} \geq 1.$$

Astfel, sulfaţii exercită o acţiune distructivă mai puternic asupra peliculelor de protecţie decât clorurile.

Inhibitori pentru apa de mare.

Utilizarea apei de mare a ridicat o serie de probleme legate de necesitatea protecţiei anticorosive în sistemele de alimentare şi în sisteme de desalinizare a apei. Agenţii cei mai importanţi, care produc agresivitatea apei de mare sunt: conţinutul de săruri, oxigenul dizolvat în apă, prezenţa microorganismelor. Apa de mare conţine o serie de săruri anorganice, dintre care, în concentraţie mai ridicată fiind clorura de sodiu.

Oxigenul influenţează procesele de coroziune în apa de mare prin acţiunea sa de depolarizant catodic, prin posibilitatea de formare a pilelor cu aerate diferenţială şi prin faptul că întreţine viaţa unor bacterii şi microorganisme, care intervin în procesul de distrugere a metalelor (coroziune microbiologică). Concentraţia în oxigen a apei variază în funcţie de climă şi de adâncimea ei.

În figura 9.45 se prezintă influenţa concentraţiei mixturii cromat-fosfat asupra vitezei de coroziune a oţelului în apa de mare, la 120°C. Adaosul de săruri de zinc sau de iodură de potasiu a mărit

eficiența mixturii. Un amestec de inhibitor care a dat rezultate bune a fost acela constituit din acid stearic și n-octodecilamină.

Atât bicarbonatul cât și cromatul protejează bine aluminiul și aliajele sale în apa de mare, dar amestecul lor este mai eficient, eliminând și coroziunea în pitting produsă de cloruri. Aldehidele aromatice, benzoatul de sodiu, oxalații și tartrații alcalini, glucoza, maltoza sunt utilizate în diferite concentrații, pentru a micșora acțiunea agresivă a apei de mare asupra materialelor metalice.

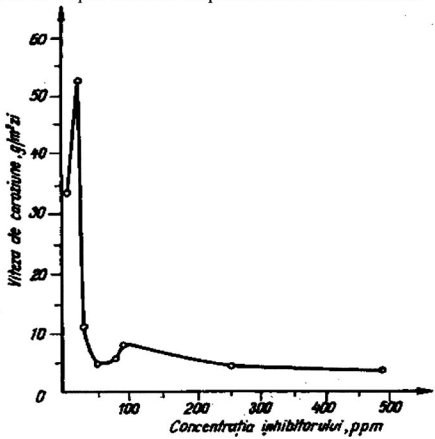


Fig. 9.45 - *Viteza de coroziune a oțelului carbon în contact cu apa de mare saturată în oxigen la 120°C în funcție de concentrația amestecului inhibitor cromat-fosfat.*

9.5.4. Inhibitori de coroziune pentru medii organice

În mediile organice intervin o multitudine de factori, care sunt determinanți în alegerea inhibitorului cu eficacitatea cea mai bună. Caracteristica principală a coroziunii o reprezintă diversitatea combinațiilor care intensifică sau inhibă procesul specifice fazei solide (metal) și fazei lichide (solvent). Mecanismul interacțiunii se stabilește în funcție de natura mediului organic și de caracteristicele impurităților conținute de acestea (apă, acizi, baze, săruri). În general mediile organice multicomponente care conțin apă au acțiune corosivă intensă, deoarece aceasta influențează caracteristicile chimice ale solventului și stabilitatea stratului de protecție format pe

suprafața materialului. Inhibitorii utilizați în mediile organice se aleg și în funcție de existența acizilor sau a altor substanțe corosive și sunt de tipul celor prezentați anterior. Ei trebuie să împiedice procesele anodice și catodice și să asigure o bună protecție în timpul exploatării, manipulării și transportului. În tabelul 9.13 sunt redați inhibitori uzuali pentru anumite produse tehnice, care conțin din procesul de prelucrare anterioară substanțe ce provoacă coroziunea vaselor de depozitare și a utilajelor cu care vin în contact în fluxul de utilizare.

Tabelul 9.13

Inhibitori de coroziune pentru produse tehnice organice

Denumire produs	Denumire inhibitor	Acțiune
Benzină	Amine grase și polietoxilați	Împiedică depunerea apei în carburatoarele motoarelor
Motorina	Alchil-amine	Împiedică formarea de aglomerări care obturează filtrele și duzele
Uleiuri minerale	Naftaline, naftoli, amine	Împiedică desfășurarea reacțiilor de oxidare
	Săruri ale metalelor grele cu acizi organici	Împiedică depunerea substanțelor solide, menținând suprafața metalică curată
Lubrifianți	Carbonat de monoetanolamină, benzoat, chinolină, piridină, picolină, lutidină	Împiedică coroziunea atmosferică a metalului protejat temporar cu unsori
Peliculogene (lacuri și vopsele)	Oleat de diamine alifatice, clorura de alchil benzil-dimetil, clorura acidului alchil dimetilamoniuacetic, amida acidului oleic	Îmbunătățirea caracteristicilor fizice, fizico-chimice și biologice, creștere flexibilității și aderenței

BIBLIOGRAFIE

I.G. Murgulescu, O.M. Radovici, Introducere în chimia fizică, vol IV, Ed. Academiei, 1986

P.W.Atkins, Tratat de chimie fizică, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, 1994, Traducere din limba engleză, Editura Tehnică, Bucureşti, 1996

J.O'M.Bockris,A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistry, vol.1 şi 2, Macdonald:London, 1970

L.Oniciu, Chimie fiziyă – Electrochimie, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974

G.Nemţoi, V.Isac, Chimie fizică – Electrochimie, Editura Ştiinţa-Chişinău, 1997

I. Rădoi, M. Nemeş, C. Radovan, Electrochimie, Editura Facla. 1974

G.Niac, E.Scgonberger, Chimie fizică, vol. 3, Editura Tehnică. Bucureşti, 1970

E.Chifu, Chimia coloizilor şi a interfeţelor, Ed. Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2000

M.Ungureanu, Introducere în electrochimia organică, Editura Tehnică, 1999

C.Firoiu, M.Constantinescu, T.Badea, M.Nicola, Curs de electrochimie şi coroziune, I.P.B., Bucureşti, 1985

D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces de metaux, Alden Press, Oxford, 1997

M. Mihalcu, M. Drăgănoiu, Coroziunea şi combaterea ei în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988

T. Badea, G.E. Ciura, A. Cojocaru, Coroziunea şi controlul coroziunii, Matrix Rom, Bucureşti, 2000

L. Oniciu, Coroziunea metalelor, Aspecte fundamentale şi protec\ie anticorozivă, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.

L.Kekedy, Analiză fizico – chimică, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969

Adriana Samide, M. Preda,N. Cioateră, Rev. Chim.,(2003) 54, 414

I. Bibicu, Adriana Samide, M. Preda, Material Letters- (2004) 58, 2650

M. Preda, Adriana Samide, I. Bibicu, Nicoleta Cioateră, Analele Universității din Craiova, (2002) 31, 25 (Mössbauer Effect Reference and Data Journal, Carolina de Nord)

Adriana Samide, I. Bibicu, M.S. Rogalski, M. Preda, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (2004) 3, 593

I. Bibicu, Adriana Samide, M. Preda, "5th Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy", Seeheim, Germania, 21-26 mai (2002) p. 50

Adriana Samide, M. Preda, P. Chiriță, O. Rusu, Rev. Chim.(2004) 12, 1022

Maria Moraru, Maria Negoiu, Rev. Chim. (2002) 12, 837

E. Roman, Corina Rădulescu, Rev. Chim. (2003) 1, 25

A. Lupu, M. Constantinescu, I. Drimuş, Inhibitori de coroziune pentru protecţia metalelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982

M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, Oxford Univ. Press.(1998) 174-187, 213-219

16 El Sayed, J. Appl. Electrochem., 27 (2) (1997) 193

J. M. Sykes, Br. Corros. J., 25 (3) (1990)175

M. Ajmal, A. S. Mideen and M. A. Quraishi, Corros. Sci. 36 (1) (1994) 79

G. K. Gomma and M. H. Wahdan, Bull. Chem. Jpn. 67 (1994) 2621

F.Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, Corros. Sci. 42(1)(2000) 127

S. Fouda, M. M. Gouda and S. I. Abd El-Rahman, Bull. Korean Chem. Soc., 21 (11) (2000) 1085

X. L. Cheng, H. Y. Ma, S. H. Chen, R. Yu, X. Chen and Z. M. Yao, Corros. Sci., 41(2) (1999) 321

M. Ajmal, J. Rawat, M. A. Quraishi, Br. Corros. J., 34 (3) (1999) 220

M. A. Quraishi, M. A. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, Br. Corros. J., 32 (1) (1997) 72

R. Agrawal , T. K. G. Namboodhiri, Corros. Sci., 30(1) (1990) 37

S. Kerit, B. Hammouti, Appl. Surf. Sci., 93(6) (1996) 59

M. A. Quraishi, A. W. Khan, M. Ajmal, S. V. K. Iyer, Corros. Sci., 53(1997) 475

V. S. Muralidharan, M. Veera, G. Paruthimal Kalaignan, Bull. Electrochem., 1 (1985) 373

G. Devarajan, K. Balakrishnan, Trans. SAEST , 19 (1984) 71

D. Jayapermal, P. Subramanian, K. Balakhrisnan, Trans. SAEST, 31 (1996) 67

L. Larabi, Y .Harek, M. Traisnel, A. Mansri, J. of Appl. Electrochem., 34 (2004) 833, 839

Subramania, N. T. Kalyana Sundaram, R. Sathiya Priya, K. Saminathan, V. S. Muralidharan, T. Vasuedevan, J. of Appl. Electrochem., (2004)1-4

K. Abiola Olusegun, N. C. Oforka, The J. of Corros. Sci. and Engineering, 7 (2005)

E.C. Okafor, B. A. Uzoukwu, Radiochimica Acta, 51 (1990) 167

M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, Hydrometallurgy , 34 (1994) 359

M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, A. I. Spiff, J. of Nat. Sci., Srilanka, 20 (2) (1992) 221

M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, A. I. Spiff, Indian J. of Chem. 31A (1992) 981

M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, A. I. Spiff, A J. of Chem., 49 (2) (1995) 3

M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, A. I. Spiff, African J. of Sci. and Technology, 8 (1) (1996) 28

O. K. Abiola, N. C. Oforka, The J. of Corros. Sci. and Engineering, (2002)

N. I. Podobaev, Ya. G. Avdeev, Protection of metals, 37 (6) (2001) 529-533

N. I. Podobaev, Ya. G. Avdeev, Zashch. Met., 37 (2) (2001) 170

N. I. Podobaev, Ya. G. Avdeev, Zashch. Met., 36 (3) (2000) 283

S. A. Balezin, N. I. Podobaev, A. G. Voskresenskii, V. V. Vasilev, Trudy III Mezhdunarodnogo kongressa pokorrozii metallov,2 (1968)7

F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, B. Mernari, H. Elattari, J. of Appl. Electroche., 29 (1999) 1073-1078

G. Schmill, Br. Corros. J., 19 (1984) 165

G. Trabanelli, Corros. , 47 (1991) 410

J. M. Bastidas, J. L. Polo, E. Cano, C. L. Torres, J. of Mat. Sci., 35 (2000) 2637-2642

Rajendran S, Sridevi S.P., Anthony N., Amalraj A.John, Anti-Corrosion Methods and Materials, 52 (2) (2005) 102-107

E. S. Ferreira, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, Materials Chemistry and Physics, 83 (1) (2004) 129-134

M. T. Saeed, S. A. Ali, S. U. Rahman, Anti-Corros. Methods and Materials, 50 (3) (2003) 201-207

M. A. Migahed, H. M. Mohamed, A. M. Al-Sabagh, Materials Chemistry and Physics, 80(1) (2003) 169-175

E. Ouafi, B. Hammouti, S. Kertit, R. Touzani, A. Ramdani, Anti-Corrosion Methods and Materials, 49 (3) (2002) 199-204

F. Hong-bo, W. Hui-long, G. Xing-peng, Z. Jia-shen, Anti-Corros. Methods and Materials, 49 (4) (2002) 270-276.

Th. Mahomed Makhlouf, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 59 (3) (1994) 539-548.

Dadgarnezhad, I. Sheikhshoaie, F. Baghaei, Anti-Corrosion Methods and Materials, 51(4) (2004) 266- 271.

K. C. Emregul, M. Hayvali, Materials Chemistry and Physics 83 (2) (2004) 209-216.

K. F. Khaled, Electrochimica Acta, 48 (17) (2003) 2493-2503.

H. L. Wang, H. B. Fan, J. S. Zheng, Materials Chemistry and Physics, 77 (3) (2003) 655-661.

W. Huilong, Z. Jiashen, L. Jing, Anti-Corrosion Methods and Materials, 49 (2) (2002) 127-132.

Z. Ait Chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N. Hajjaji, A. Srhiri, M. F. Motemor, M.G.S. Ferreira, A. C. Bastos, Corros. Sci. , 47 (2005) 447-459.

A. Atia, M. M. Saleh, J. of Appl. Electrochem., 33 (2003) 171-177.

Adriana Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, Acta Chimica Slovenica- 51 (1) 2004, 127

Adriana Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, Corr. Sci.- 47 (5) 2005, 1119

Adriana Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, Rev. Chim.-54 (11) 2003, 927